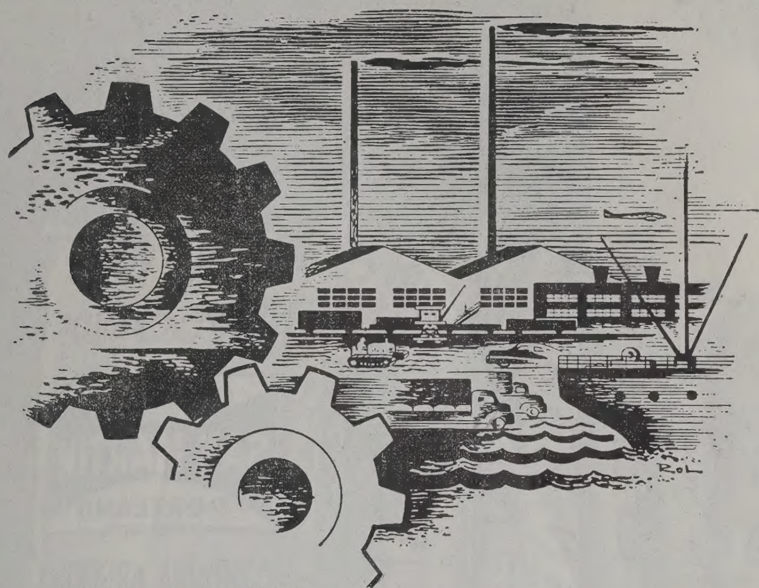
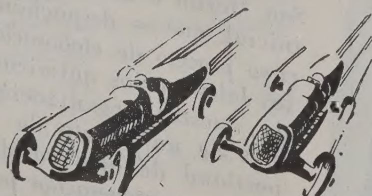


Engranajes del Progreso

Los mecanismos creados por el hombre, que transforman su genio inventivo en el impulso motriz que acciona las maquinarias y motores de las industrias modernas, dignifican la condición humana y la elevan hacia un mundo mejor.

Yacimientos Petrolíferos Fiscales, que con su acción fecunda ha abierto inmensas posibilidades para nuevas actividades industriales, reclama con justicia el honor de ser factor primario de progreso dentro del plan de industrialización de la nueva Argentina.

EN LAS INDUSTRIAS, LO MISMO QUE EN EL DEPORTE AUTOMOTOR, LUBRICANTES YPF PREGONAN SU ALTA CALIDAD



SECRETARIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DE LA NACION
YACIMIENTOS PETROLIFEROS FISCALES



Implícita Garantía

Dentro de cada una de las bolsas con cemento San Martín o con cemento Incor de alta resistencia inicial, que se despachan desde nuestras fábricas, cuyo proceso de elaboración fiscalizan rigurosamente los laboratorios químicos, va implícita la garantía de nuestra organización dedicada, desde hace más de un cuarto de siglo, a fabricar cementos portland de alta calidad uniforme y a brindar servicio y cooperación por cada bolsa que se entrega.

★★★★★★★★★ **COMPAÑIA ARGENTINA DE CEMENTO PORTLAND**

RECONQUISTA 46 (R 3) BUENOS AIRES ★ SARMIENTO 991 · ROSARIO

POTENCIAL DE OXIDO-REDUCCION DE LA LACTOFLAVINA (*)

POR LOS DOCTORES

MAXIMO VALENTINUZZI, LUIS E. COTINO Y MATILDE PORTNOY

§ 1. **Concepto de potencial de oxido-reducción.** — La idea de *afinidad* (13) entre las substancias es muy vieja en química (Alberto Magno, Barchusen, Boerhaave, etc.). Con este término expresábase la *aptitud* que un cuerpo tiene para reaccionar con otro. A medida que las investigaciones adquirían un carácter más cuantitativo fué imponiéndose la necesidad de medir la afinidad. Aunque insuficiente, un primer paso consistió en valorarla mediante el *efecto térmico* de la reacción a volumen constante (J. Thomsen, 1854; Berthelot, 1868) (1). El paso decisivo lo dió Van t'Hoff (1883): *la afinidad resulta medida por el trabajo máximo que es capaz de rendir un sistema en un proceso reversible e isotérmico* (1) (13). La energía insumida en ese trabajo se denomina *energía libre.* O sea, *la disminución de la energía libre mide la afinidad.* Si por ΔA designamos el trabajo y por ΔF la variación de la energía libre, podemos escribir

$$\Delta A = -\Delta F \qquad [1].$$

Las reacciones de oxidación y de reducción se acompañan, pues, como casos particulares de reacciones químicas, de disminuciones de la energía libre de las substancias reaccionantes. Puede ocurrir que el proceso en cuestión sea capaz de generar una corriente eléctrica. En tal caso, el trabajo ΔA de la fórmula [1] es

$$\Delta A = nFE \qquad [2],$$

(*) Comunicación presentada en las reuniones científicas del Instituto de la Academia de Medicina del año 1946.

donde n es el número de cargas elementales, F la constante de Faraday y E la fuerza electromotriz producida [17].

Se sabe, por razonamientos termodinámicos, que el trabajo ΔA desarrollado al pasar una substancia dada de uno a otro estado (en nuestro caso sería del estado oxidado al estado reducido o viceversa) es

$$\Delta A = RT \, ln \frac{c_1}{c_2} \qquad [3],$$

siendo aquí R la constante de los gases, T la temperatura absoluta, ln logaritmo natural y c_1, c_2 las concentraciones de la substancia en los dos estados respectivos.

De [2] y [3] se tiene la fórmula general

$$E = \frac{RT}{nF} \, ln \frac{c_1}{c_2} \qquad [4].$$

Mediante diversas transformaciones matemáticas se llega a la siguiente expresión:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \, ln \frac{[Red]}{[Ox]} \qquad [5].$$

Los símbolos $[Red]$ y $[Ox]$ significan, respectivamente, *concentración de substancia reducida* y *concentración de substancia oxidada.* E_0 es el llamamado *potencial normal*; depende de la naturaleza química del sistema, de la temperatura, de la concentración de hidrogeniones y del solvente. Cuando $[Red] = [Ox]$, es $E = E_0$. La fórmula [5] se emplea en las aplicaciones experimentales. Para construir la curva teórica suele dársele la forma [10]

$$E = E_0 - \frac{0{,}0601}{n} \log \frac{\%\text{ de substancia oxidada}}{100 - \%\text{ de substancia reducida}} \qquad [6].$$

La representación gráfica de la función [5] da una curva en S. La curva es única si la oxido-reducción se efectúa en una sola etapa; hay dos curvas del mismo tipo, sucesivamente dispuestas y más o menos próximas entre sí, si la oxido-reducción es en dos etapas (formación de semiquinonas) [10].

Esta fuerza electromotriz E es el *potencial de oxido-reducción* cuando nos referimos a reacciones de oxidación y reducción. En

general, se puede siempre determinarlo teóricamente; desde el punto de vista experimental, hay posibilidades de medirlo sólo en ciertos casos. Como se ve, el potencial de oxido-reducción nos traduce, a través del trabajo químico efectuado por la substancia y, por lo tanto, de su energía libre, la tendencia (afinidad) a estabilizarse en un estado de mayor o de menor oxidación.

En sentido estricto, no se debe hablar de potencial de oxido-reducción de una determinada substancia, sino del sistema constituído por las dos formas de la misma ([19]), es decir, la substancia reducida y la substancia oxidada (hidroquinona y quinona, cloruro ferroso y cloruro férrico, ferrocianuro de potasio y ferricianuro de potasio, dihidrolactoflavina y lactoflavina, etc.).

El estudio de los potenciales de oxido-reducción se inició en el laboratorio de Ostwald alrededor del año 1890.

§ 2. **Importancia biológica del potencial de oxido-reducción.** — Actualmente se concibe el desprendimiento de energía en los sistemas vivos constituídos por las moléculas de los tejidos orgánicos como debido esencialmente a *desplazamientos de hidrógeno* o, cosa equivalente, a *transferencias de electrones* ([18]). Cuando la molécula pierde electrones, se oxida; cuando los admite, se reduce. Las moléculas (substancias) capaces de dar este fenómeno se denominan *electroactivas* ([7]) ([17]) ([18]). *El potencial de oxido-reducción de una substancia expresa su electroactividad.* En las células vivientes hay cadenas de reacciones metabólicas formadas por moléculas electroactivas. El potencial de oxido-reducción da cuenta de la ubicación de cada substancia (metabolitos y transportadores) en su correspondiente cadena. El hidrógeno se mueve en esas cadenas en un sentido (oxidación) o en otro (reducción), entrando por un extremo y saliendo por el otro, momento éste en el cual se fija en un aceptor, que, en los seres aerobios, es el oxígeno ([11]). Este proceso corresponde a la *desintegración biológica*; la *asimilación* se acompaña del proceso inverso ([12]) ([18]).

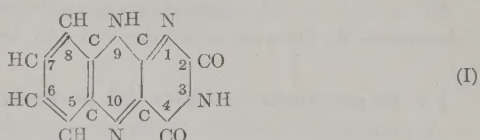
Como se colige, la respiración celular está íntimamente vinculada al potencial de oxido-reducción ([18]). Las oxidaciones orgánicas, dice Kühnau ([16]), acompáñanse de un aumento de potencial, y de una disminución del mismo las reducciones; esas variaciones, a su vez, dependen de la concentración de hidrogeniones.

La actividad de las hormonas, las vitaminas, las antitoxinas, la

trombina, etc., está regulada por el potencial de oxido-reducción del medio [16].

En las cadenas metabólicas que acabamos de referir, ocupan un lugar importante ciertas vitaminas [20]. Entre ellas se hallan las flavinas, que obran como transportadores de hidrógeno [16] [17] [18]. Interesa conocer su potencial de oxido-reducción para ubicarlas en la escala del metabolismo, entre otras cosas.

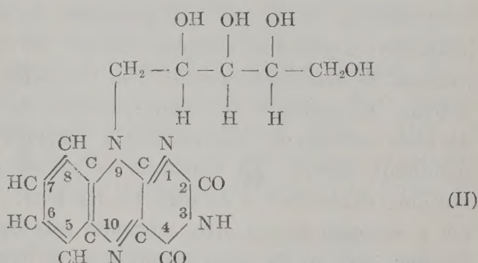
§ 3. **Potencial de oxido-reducción de las flavinas. Lactoflavina.** — Todas las flavinas poseen un núcleo fundamental constituído por tres anillos, el cual deriva de un cuerpo hipotético denominado *isoaloxacina,* isómero de la *aloxacina* [9]:



(I)

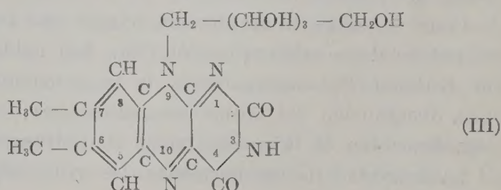
De los grupos cromóforos de este núcleo cromógeno depende el color amarillo anaranjado que suelen presentar estas substancias.

Las *riboflavinas* llevan acoplada una cadena lateral, de naturaleza hidrocarbonada, en el átomo de nitrógeno de posición 9:



(II)

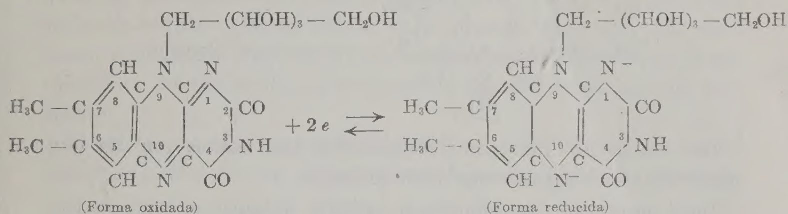
La *lactoflavina* es una 6,7-dimetil-9-d-riboflavina:



(III)

Desde el punto de vista espectroscópico [3], es de fundamental importancia la agrupación 1—2—3—4, o sea, =N—CO—NH—CO—. En la oxido-reducción intervienen los átomos de nitrógeno 1 y 10, fijando o desprendiendo, cada uno de ellos, simultáneamente o sucesivamente, un átomo de hidrógeno. Al admitir hidrógeno, la lactoflavina conviértese en dihidrolactoflavina, que es una forma reducida. Este fenómeno es reversible y, por eso, la lactoflavina es un *transportador de hidrógeno* [16] [17] [20].

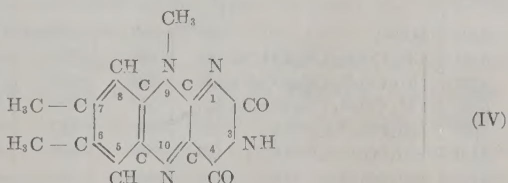
Según Wurmser [12], el mecanismo de oxido-reducción de la lactoflavina se puede representar por el siguiente esquema:



(Forma oxidada) (Forma reducida)

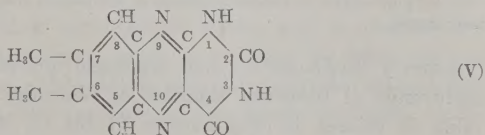
Se puede lograr la reducción de la lactoflavina mediante el sulfato de titanio, el tricloruro de titanio, la amalgama de sodio, el cloruro estañoso, el hidrógeno catalítico, el cinc pulverizado, el hidrosulfito de sodio, etc.

La *lumilactoflavina*, que deriva de la lactoflavina por acción de la luz en medio alcalino, carece de la cadena lateral hidrocarbonada y es una 6, 7, 9 - trimetilflavina:



(IV)

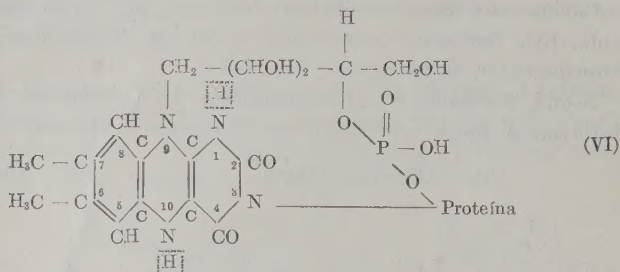
El *lumicromo*, que deriva de la lactroflavina por acción de la luz en medio neutro o débilmente ácido, es una 6, 7 - dimetil - aloxacina:



(V)

Análogamente tenemos las otras flavinas: 9-metil-flavina, 9-oxietil-flavina, 9-fenil-flavina, etc. [8].

El fermento amarillo de Warburg [3] [20] resulta de un acoplamiento del núcleo riboflavínico con una molécula de ácido fosfórico y un núcleo proteínico:



Los átomos de hidrógeno recuadrados con puntos son los que intervienen en el mecanismo oxido-reductor.

Incorporada en este complicado edificio químico es como la lactolavina obra en los seres vivos [8] [20].

Tabla I

Valores del potencial de la lactoflavina para $^1/_4$, $^1/_2$ *y* $^3/_4$ *de la reducción, referidos al eléctrodo de calomel* (*Kuhn y Boulenger*) [8]

pH	Regulador	Temp.	$E^1/_4$	$E^1/_2$	$E^3/_4$	E_i'*	E_i''*
0,40	SO_4H_2	20° C	– 52 mV	– 87 mV	–120 mV	35 mV	33 mV
3,50	$CH_3.CO_2H/CH_3.CO_2Na$	20	–225	–250	–270	25	20
4,70	$CH_3.CO_2H/CH_3.CO_2Na$	20	–296	–322	–345	26	23
5,90	$CH_3.CO_2H/CH_3.CO_2Na$	20	–374	–396	–417	22	21
6,50	KH_2PO_4/Na_2HPO_4	20	–395	–420	–442	25	22
7,00	KH_2PO_4/Na_2HPO_4	20	–410	–436	–458	26	22
8,05	KH_2PO_4/Na_2HPO_4	18	–439	–460	–480	21	20
9,95	$Na_2B_4O_7/NaOH$	21	–480	–501	–520	21	19
12,80	NaOH	19	–667	–692	–717	25	24

(*) E_i' y E_i'' son los potenciales indicadores de la primera y la segunda mitad de la curva, respectivamente.

Kunh y Boulanger [8] han estudiado una serie de diez flavinas, incluyendo el fermento amarillo de Warburg. Transcribimos una tabla de valores de estos autores (Tabla I). Resulta de sus inves-

tigaciones que la lumiflavina es algo más negativa que la lactoflavina. La metilación en la posición 3 no influye sobre el potencial de oxido-reducción, pero, si se efectúa sobre el núcleo bencénico, hay modificaciones, con el agregado de que el tránsito del radical de 7 a 8 eleva el potencial. La metilación en 6 y 7 produce una molécula flavínica cuyo potencial es el más negativo.

La cadena lateral alifática ligada en 9 influye muy poco; de su presencia depende, sin embargo, la propiedad vitamínica de la molécula. Esterificada con ácido fosfórico, la lactoflavina no modifica su poder oxido-reductor, pero, esterificada así y unida a un núcleo proteico, es decir, como fermento amarillo (IV), cambia su potencial de oxido-reducción, pues éste se hace positivo. Esto tiene un relevante significado biológico, en cuyos detalles no entraremos. Basta decir que, de este modo, se posibilita la función fisiológica del fermento.

Nosotros nos hemos propuesto verificar, a diferentes concentraciones de hidrogeniones, las medidas relacionadas con la lactoflavina.

§ 4. **Técnica.**— Nos ocuparemos aquí de la técnica utilizada para medir el potencial de oxido-reducción. Primeramente describiremos el dispositivo experimental y, luego, los métodos seguidos.

A. Dispositivo. — El dispositivo consta de las siguientes partes (fig. 1):

a) *Vaso de titulación.* — Es un recipiente cilíndrico de 6 cm de diámetro y 8 cm de altura. Tiene un tapón de goma que lo cierra herméticamente. Atraviesan el tapón uno o dos electrodos laminares de platino; un electrodo laminar de platino platinado; un agitador de vidrio terminado en un aro de 3 cm de diámetro, cuyo ajuste hermético al tapón del vaso se puede lograr, si se quiere, mediante una camisa de tubo de vidrio continuada por un tubo de goma fijo al mango, lo que permite, a la vez, movimientos laterales en sentido horizontal y de vaivén en sentido vertical para agitar el líquido; un puente de tubo de vidrio en U lleno con agar-agar, gelatina y cloruro de potasio, que establece la conexión con el electrodo de calomel; un tubo de vidrio terminado en punta, para la admisión del gas (nitrógeno o hidrógeno), unido a un tubo de cobre por un intermediario de goma protegido con una cierta cantidad de mercurio contenido en una ampolla concéntrica; una bureta graduada en dé-

cimos; un termómetro graduado en quintos de grado; y, finalmente, un tubo de vidrio de escape del gas (fig. 2 y 3).

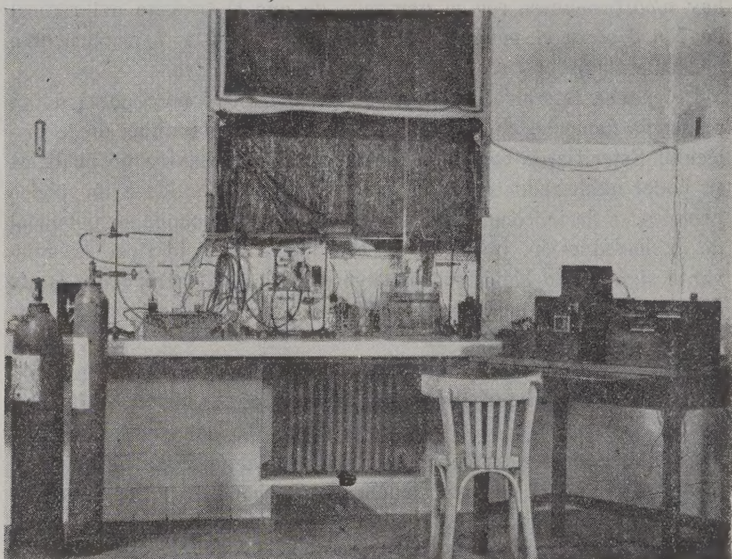


FIG. 1. — Vista de conjunto del dispositivo para medir potenciales de oxido-reducción (purificador de gases, termóstato, vaso de titulación, potenciómetro, etc.).

El tubo de escape de gas puede quedar abierto, o terminar por un tubo de goma en un recipiente de agua, o estar cerrado por un capuchón de goma que lleva una hendidura lateral, de modo que obra como válvula y produce cierta presión dentro del vaso de titulación (hasta 50 mm de Hg).

Se puede suprimir el tubo de escape del gas, ocluir su correspondiente orificio en el tapón de goma del vaso y, suprimiendo la camisa de goma del agitador, dejar que sirva como punto de emisión el estrecho espacio que queda entre él y el orificio que lo soporta.

Cuando deseábamos producir burbujeo de nitrógeno en la bureta (para desoxigenar el reductor), uníamos un tubo lateral de ésta al tubo de escape y dábamos paso al gas mediante un robinete de dos vías oblicuas, girando al mismo tiempo otro robinete que cierra la libre salida.

En muchas experiencias hemos reemplazado la bureta por una pipeta graduada en milésimos de centímetro cúbico. En tal caso, se introduce la pipeta, cada vez que es necesario, por el orificio del tapón de goma del vaso que sirve para la bureta y se lo obtura después de retirada aquélla.



FIG. 2. — Vaso de titulación y electrodo de calomel.

b) *Electrodo de calomel.* — Usamos un electrodo de calomel saturado (fig. 2 y 3). Da una tensión propia de + 240 mV a 25°C. El control se realiza midiendo su fuerza electromotriz respecto al electrodo normal de hidrógeno, estando introducidos ambos en un vaso puesto en el termóstato, el cual contiene la siguiente mezcla [10]:

Hidrato de sodio N/1	100 cm³
Acido acético N/1	200 »
Completar hasta	1.000

(pH = 4,62 para toda temperatura)

c) *Purificador de gases.* — El purificador de gases consta de cuatro frascos lavadores y un sistema de cilindritos de malla de cobre.

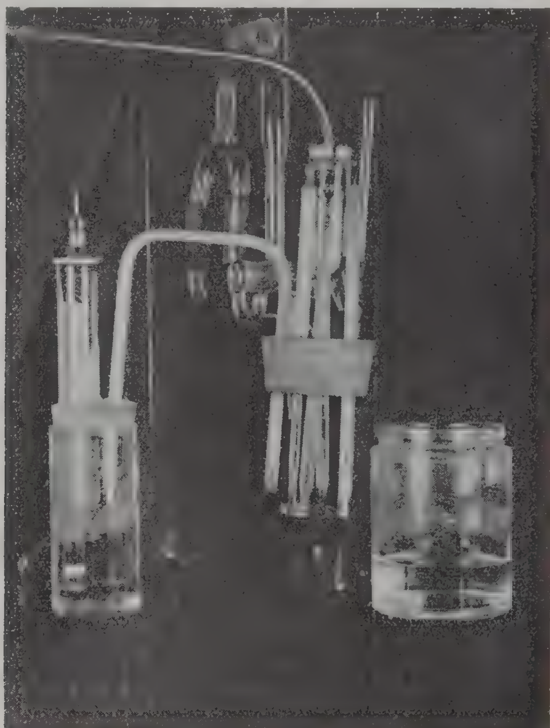


Fig. 3. — Electrodo de calomel y vaso de titulación (electrodos de platino y de platino platinado, termómetro, bureta, agitador, etc.).

En el primer frasco lavador, que se conecta al depósito de gas, colocamos una solución de hidrato de potasio al 10 %; en el segundo, protegida por una capa de parafina líquida, una solución de pirogalato de potasio (5 g de ácido pirogálico en 100 cm³ de so-

lución de hidrato de potasio al 123 %); en el tercero, también protegida por parafina líquida, una solución alcalina de hidrosulfito de sodio (50 cm de hidrosulfito de sodio en 250 cm^3 de agua destilada y 40 cm^3 de solución de hidrato de potasio al 71 %); y, en el cuarto, otra solución, como la anterior, de pirogalato de potasio.

El sistema de cilindritos consiste en cinco o seis cilindros de 2 cm × 6 cm de malla de hilos de cobre reducido, arrollada sobre sí misma, introducidos en un tubo de vidrio Pyrex de 50 a 60 cm de longitud, el cual está sostenido por una canaleta de metal fijada a dos soportes. Dicho tubo va conectado por un extremo al tubo de admisión del vaso de titulación y, por el otro, al cuarto frasco lavador mediante un tubo de vidrio provisto de una válvula de mercurio y una espita de tres vías (que permite, si se desea, desviar al ambiente el gas), y es llevado casí hasta el rojo con tres mecheros de Bunsen.

El purificador despoja al nitrógeno y al hidrógeno de los residuos de oxígeno. No se emplea calefacción cuando pasa hidrógeno.

d) *Termóstato.* — Consta de una cuba de vidrio de 25 cm × 25 cm × 30 cm, aproximadamente, llena con agua hasta los $^4/_5$ de su capacidad. Hay un filamento de constantán para la calefacción, introducido en un tubo de cuarzo, el cual está diagonalmente colocado en la cuba. La agitación del agua se obtiene mediante una hélice de cuatro paletas accionada por un pequeño motor eléctrico. El termorregulador es un tubo de vidrio de unos 2 cm de diámetro y unos 15 cm de longitud (alrededor de 90 cm^3 de capacidad), terminado en una prolongación casi capilar, todo lleno de mercurio y sostenido a la pared de la cuba por un soporte metálico doble que permite su apoyo sobre una base de goma que está en el fondo del recipiente. Finalmente, hay una plataforma de metal sostenida por dos orejas en el borde de la cuba, que sirve para colocar el vaso de titulación y el electrodo de calomel.

El termóstato funciona mediante el comando automático de un tablero que comprende un transformador y un relevador electromagnético.

La temperatura se controla con dos termómetros, uno dentro del agua de la cuba y otro dentro del vaso de titulación.

e) *Potenciómetro.* — Se basa en el método de oposición de Poggendorff. El modelo de que disponemos es de M. E. Leeds y E. F. Northrup (tipo K, nº 7552) ([15]).

B. Métodos. — Para medir el potencial de oxido-reducción hemos recurrido a dos métodos.

a) *Método de la serie de soluciones.* — Cuando se dispone de la substancia en dos estados de diferente grado de oxidación (hidroquinona y quinona, ferrocianuro de potasio y ferricianuro de potasio, cloruro ferroso y cloruro férrico, etc.), siendo cada uno de ellos suficientemente estable, se puede preparar una serie de soluciones, todas a igual concentración de hidrogeniones y de igual concentración total, de manera que en cada una haya diferente cantidad de substancia oxidada y crezca una en tanto que disminuye la otra al recorrer la serie en uno u otro sentido. Cada solución constituye un sistema oxido-reductor.

Hemos adoptado el siguiente esquema para preparar las soluciones:

Solución / Substancia	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Reducida .	0.5 cm^3	1 cm^3	2 cm^3	4 cm^3	8 cm^3	12 cm^3	16 cm^3	18 cm^3	19 cm^3	19,5
Oxidada .	19,5 cm^3	19 cm^3	18 cm^3	16 cm^3	12 cm^3	8 cm^3	4 cm^3	2 cm^3	1 cm^3	0,5
Tanto por ciento de substancia reducida .	2,5 %	5 %	10 %	20 %	40 %	60 %	80 %	90 %	95 %	97,5

Listas ya las diez soluciones, se vierten en forma sucesiva de su correspondiente frasco al vaso de medición [el mismo que se emplea para titulación (véase § 4, A, *a*), sin usarse ahora bureta o pipeta], se hace funcionar el termóstato y el burbujeador de gases (nitrógeno para determinar el potencial de oxido-reducción, hidrógeno para la concentración de iones de hidrógeno) y se procede a medir. La concentración de hidrogeniones (pH) se puede averiguar en todas las soluciones, pero basta, en general, hacerlo en una, la V, por ejemplo, o en tres, la I, la V y la X (preferimos esta tercera conducta). Se toma varios valores, considerándose verdadero el más estable. Si difieren poco entre sí, cabe adoptar la media aritmética de ellos. En

algunos casos, hemos medido el pH con el potenciómetro (hemoionómetro) de Brehmer en muestras del regulador o del sistema oxido-reductor. Se construye la gráfica de la serie medida uitilizando como variable independiente el porcentaje de substancia reducida (fig. 4 y 5).

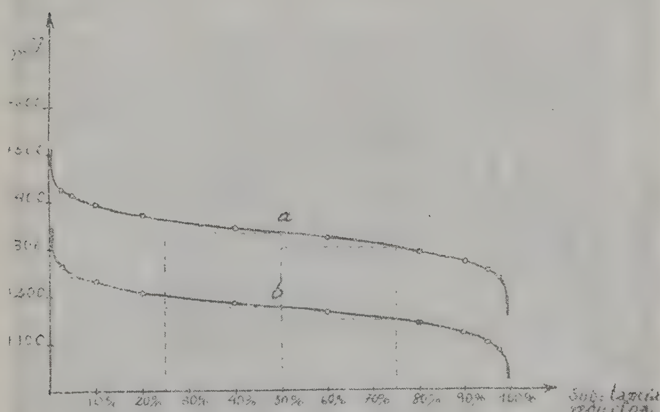


Fig. 4. — Potencial de oxido-reducción del sistema ferrocianuro de potasio/ferricianuro de potasio con regulador de distinto pH: curva *a* con regulador de pH = 1,10 y curva *b* con regulador de pH = 7,00. Los potenciales indicadores están de acuerdo con el valor teórico previsto para sistemas unielectrónicos ($n = 1$), o sea, $E_i = 28{,}3$ mV a 25,0° C.

b) Método de titulación electrométrica. — Cuando no se dispone de la substancia en sus dos estados y, muy particularmente, cuando sólo es estable en uno de ellos, se procede a oxidarla (o reducirla) en el vaso de titulación ([10]). En el caso de la lactoflavina se efectúa la reducción.

Se prepara la solución de lactoflavina en la mezcla reguladora elegida (fijación del pH) y se la vierte en el vaso de titulación.

Se prepara la solución reductora de hidrosulfito de sodio anhidro ($S_2O_4Na_2$) en la misma mezcla reguladora adoptada para la lactoflavina y se la vierte en la bureta.

Se cierra el vaso de titulación y se establece las conexiones con el purificador de gases, el potenciómetro y el electrodo de calomel, poniendo éste y el vaso en el termóstato.

Se hace pasar nitrógeno, que tiene por objeto mantener el sistema libre de oxígeno. Después de unos diez minutos, se envía nitrógeno a la bureta, que escapa burbujeando en la solución de reductor. Esto se consigue cerrando la libre salida de gas y girando simultáneamente el robinete de dos vías de la bureta. Transcurridos otros diez minutos, volvemos las llaves a su posición anterior. Pocas veces hemos utilizado este burbujeo, pues nos ha parecido superfluo.

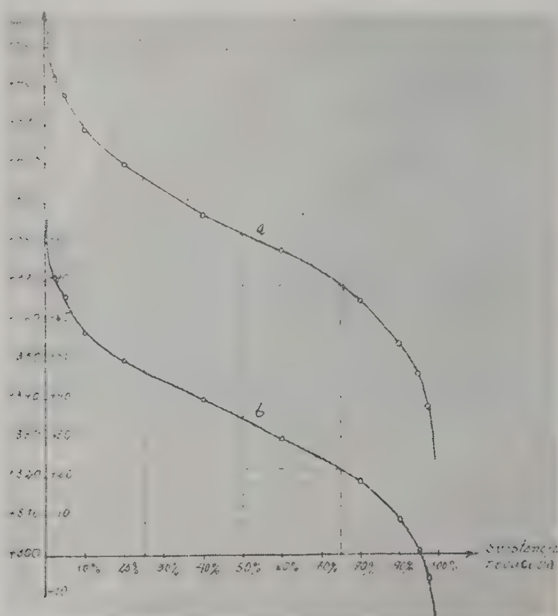


Fig. 5. — Potencial de oxido-reducción del sistema hidroquinona/quinona con regulador de distinto pH: curva *a* con regulador de pH = 1,10 y curva *b* con regulador de pH = 7,00. Los potenciales indicadores están de acuerdo con el valor teórico previsto para sistemas bielectrónicos ($n = 2$), o sea, E_i = 13,4 mv a 25,0° C. (La escala de 0 a 80 mV corresponde a la curva *b*).

Se mide la diferencia de potencial utilizando el electrodo de platino simple. Para mayor seguridad, se puede medir primero con uno y luego con otro electrodo, cuando en el dispositivo hay dos. Se anota el valor estable.

Se agrega a la solución de lactoflavina una cierta cantidad de reductor abriendo la espita de dos vías. Se agita y se vuelve a medir la diferencia de potencial, aguardando la estabilización.

Se prosigue agregando solución reductora y midiendo cada vez, hasta alcanzar la reducción total (decoloración). En ese momento, la variación de potencial debe ser, en general, mayor para la misma cantidad agregada de solución de hidrosulfito de sodio. Entonces se considera terminada la titulación.

Se interrumpe el burbujeo de nitrógeno, se apaga los mecheros, se espera un rato y se hace pasar hidrógeno. Se conecta el electrodo de platino platinado y se mide el potencial de la concentración de hidrogeniones. Se anota el valor estable. Con éste se calcula el pH (tomando el valor absoluto del resultado) mediante la siguiente fórmula [19] :

$$\mathrm{pH} = \frac{E_1 - E_2}{0{,}00019837\, T} .$$

Aquí, E_1 es el valor absoluto de la fuerza electromotriz medida, E_2 es el valor absoluto del potencial propio del electrodo de calomel y T la temperatura asoluta (véase § 4, A, *b*).

Como ya hemos dejado constancia, algunas veces la medida de la concentración de hidrogeniones ha sido hecha con el potenciómetro de Brehmer.

A causa de que las soluciones de hidrosulfito de sodio ($S_2O_4Na_2$) pierden en forma rápida su poder reductor, especialmente en medio ácido, por descomposición de dicha sal, hemos preferido preparar cada vez la solución necesaria instantes antes de agregarla a la solución de lactoflavina. A veces empleamos la misma solución para dos puntos, lo que es preferible hacer en la parte media de la curva. Practicamos entonces la titulación mediante una pipeta de 0,1 ml a 20°C, graduada en milésimos de centímetro cúbico. En este caso se suprime la bureta y, por el orificio que ocupa en el tapón del vaso, que luego obturamos, vertemos la cantidad adecuada de reductor. Agitamos y esperamos la estabilización del potenciómetro. Proseguimos hasta la reducción total.

Para la titulación con cloruro estañoso, también hemos empleado la pipeta en lugar de la bureta.

Hecha la experiencia, se procede a construir la gráfica dibujando en el eje de las abscisas las cantidades de reductor sucesivamente gastadas en la titulación y, en el eje de las ordenadas, los correspondientes valores del potencial. Se obtiene así una curva en *S* (fig. 6) de la cual se deduce el potencial indicador E_i, el potencial nor-

mal E_0 y el número de cargas elementales (o electrones) n (véase § 1, fórmulas [2] y [5]).

El potencial indicador E_i es la diferencia entre el valor del potencial correspondiente a ¼ de la reducción y el que corresponde a ½; o, también, la diferencia entre éste y el valor correspondiente a ¾ de la reducción, pues, en ambos casos, se obtiene la misma diferencia, ya que, entre ¼ y ¾ de la titulación, la curva tiene pendiente prácticamente constante ([10]), la que depende del valor de n (véase § 5).

El potencial normal E_0 es el valor medido cuando se ha llegado al 50 % de la reducción, momento en que $[Red] = [Ox]$ y es $E = E_0$ por ser $ln\ 1 = 0$ (véase § 1, fórmula [5]).

Hay que tener en cuenta que todos los valores están tomados con respecto al electrodo de calomel y que para referirlos al electrodo normal de hidrógeno es menester sumarles el potencial de aquél, o sea, + 240 mV (véase § 4, A, *b*). No hemos efectuado esta transformación en nuestros resultados, cosa fácil de hacer en cualquier momento, aun mentalmente.

§ 5. **Análisis de los resultados.** — Con el método descripto en el § 4, B, *a*) hemos medido el potencial del sistema formado por ferrocianuro de potasio y ferricianuro de potasio (fig. 4). El mecanismo oxido-reductor es unielectrónico ($n = 1$) y, de acuerdo con la teoría, el potencial indicador E_i es del orden de magnitud previsto (28,3 mV a 25°C) ([10]). También hemos medido así el sistema constituído por hidroquinona y quinona (fig. 5): se trata de un mecanismo bielectrónico ($n = 2$) y E_i resulta ajustado a las previsiones del cálculo (13,4 mV a 25°C).

Hemos medido el sistema formado por dihidrolactoflavina y lactoflavina (*) con el método descripto en § 4, B, *b*) (fig. 6).

En la Tabla II se hallan reunidos algunos de los valores obtenidos para ¼, ½ y ¾ de la reducción entre pH = 0,20 y pH = 13,10. En la Tabla III están especialmente agrupados algunos de los valores conseguidos alrededor de pH = 7,00.

El potencial indicador E_i hallado por Kuhn y Boulanger ([8]) (20 a 25 mV, entre pH = 3,5 y pH = 12,8) (véase la Tabla I) es superior al previsto teóricamente para $n = 2$ ($E_i = 14,3$ mV a 30°C,

(*) Lactoflavina obsequiada por Productos Roche S. A.

$E_i = 13{,}4$ mV a 25° C) [10], y se eleva aún más en medio muy ácido (hasta 35 mV para pH = 0,4). Vale decir, E_i tiende a ser del orden de la pendiente que corresponde a $n = 1$ ($E_i = 28{,}6$ mV a 30° C, $E_i = 28{,}3$ mV a 25° C) [10]. Ello se debe a la formación de un cuerpo semiquinónico intermediario entre la oxidación y la reducción totales de la lactoflavina [4] [5] [6] [8] [14]. Los valores encontrados por nosotros para E_i entre pH = 0,20 y pH = 13,10, algunas veces se aproximan a 13,4 mV, otras a 28,3 y, por fin, en otras ocasiones,

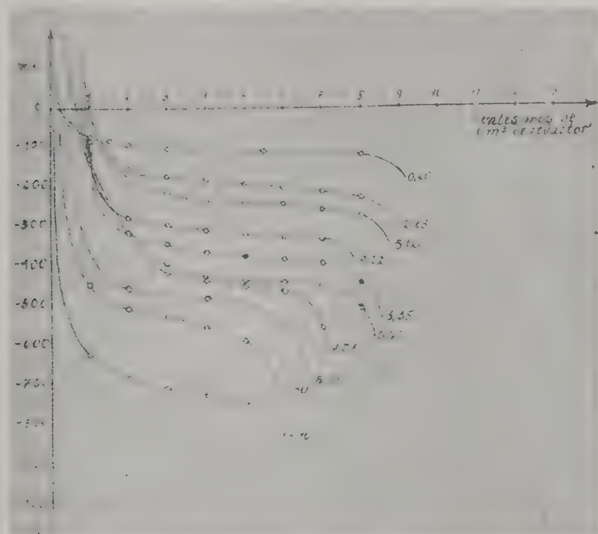


Fig. 6. — Curvas del potencial E de oxido-reducción de la lactoflavina a diferentes pH (véase la Tabla II). Para dibujarlas en la misma escala, se ha dividido las abscisas (cantidades de reductor) de la curva pH = 0,20 por 2 (lo que equivale a una solución reductora más concentrada) y se ha multiplicado por 2 las abscisas de la curva pH = 8,07 (lo que equivale a una solución reductora más diluída).

difieren enormemente de esos valores teóricos. Siempre son más aceptables los valores de E_i deducidos de la segunda mitad de la curva. Atribuimos esas desviaciones a la insuficiente estabilización del potencial durante las determinaciones, cosa que se contrarrestaría aguardando mayor tiempo después de cada punto de la titulación, pudiéndose, asimismo, tratar de conseguir la simetría de las pendientes desplazando un poco hacia la derecha el final de la reduc-

TABLA II

Valores del potencial de la lactoflavina para $^1/_4$, $^1/_2$ y $^3/_4$ de la reducción, referidos al electrodo de calo

pH	Regulador	Reductor	Temperatura (*)	$E^1/_4$	$E^1/_2$	$E^3/_4$	E_i' (**)	E_i'' (
0,20	HCl	Cl_2Sn	25,5° C	—102 mV	—110 mV	—114 mV	8mV	4
2,23	$C_6H_8O_7/PO_4HNa_2$	$S_2O_4Na_2$	25,0	—175	—194	—220	19	26
3,12	$C_6H_8O_7/PO_4HNa_2$	$S_2O_4Na_2$	23,9	—185	—240	—275	55	35
4,22	$C_6H_8O_7/PO_4HNa_2$	$S_2O_4Na_2$	25,1	—275	—311	—331	36	20
5,35	$C_6H_8O_7/PO_4HNa_2$	$S_2O_4Na_2$	24.5	—340	—375	—410	35	35
6,60	PO_4HNa_2/PO_4H_2K	$S_2O_4Na_2$	25,3	—355	—431	—480	76	51
7,07	PO_4HNa_2/PO_4H_2K	$S_2O_4Na_2$	25,8	—303	—437	—465	134	28
8,07	PO_4HNa_2/PO_4H_2K	$S_2O_4Na_2$	25,3	—452	—486	—554	34	68
10,30	$B_4O_7Na_2/NaOH$	$S_2O_4Na_2$	25,1	—485	—525	—570	30	45
13,10	$NaOH$	$S_2O_4Na_2$	25,2	—655	—706	—735	51	29

(*) Se trata aquí de un promedio de los valores que ha acusado el termóstato.
(**) E_i' y E_i'' son los potenciales indicadores de la primera y la segunda mitad de la curva, respectivamente.

TABLA III

Valores del potencial de la lactoflavina para $^1/_4$, $^1/_2$ y $^3/_4$ de la reducción en medio neutro o casi neutro, referidos al electrodo de calomel.

Regulador: fosfato disódico/fosfato monopotásico
Reductor: hidrosulfito de sodio anhidro

pH	Temperatura	$E^1/_4$	$E^1/_2$	$E^3/_4$	E_i' (*)	E_i'' (*)
6,60	25,3° C	— 355 mV	— 431 mV	— 480 mV	76 mV	51 mV
6,80	25,0	— 300	— 410	— 450	110	40
7,00	25,0	— 440	— 463	— 500	23	37
7,00	25,0	— 440	— 470	— 490	30	2?
7,00	25,0	— 324	— 400	— 445	80	44
7,00	25,0	— 403	— 433	— 471	35	25
7,00	25,0	— 404	— 470	— 520	65	50
7,07	25,8	— 303	— 437	— 465	134	28
7,10	25,0	— 392	— 433	— 450	41	17
7,20	25,0	— 347	— 361	— 370	14	9

Promedios: pH = 6,98
θ = 25,11° C
E_0 = — 430,80 mV

(*) E_i' y E_i'' son los potenciales indicadores de la primera y la segunda mitad de la curva, respectivamente.

ción (10). De cualquier modo que sea, se debe tener en cuenta la transformación semiquinónica de la lactoflavina durante la oxido-reducción, lo que merecería un estudio especial (2) (10).

Nuestros potenciales normales E_0 a diferentes pH han resultado muy aceptablemente concordantes con los medidos por otros autores (véase Tabla I y Tabla II). A pesar de que nuestra colección de valores de E_0 no es del todo satisfactoria, si hacemos la representación gráfica en función del pH (fig. 7), mejorándola con la recta auxiliar $\overline{EF}$, cabe considerar tres segmentos de diferente inclinación y, por lo tanto, dos puntos angulosos: uno en $pH = 6{,}60$ (punto B) y otro en pH = 10,30 (punto C). Kuhn y Boulanger (8) dan

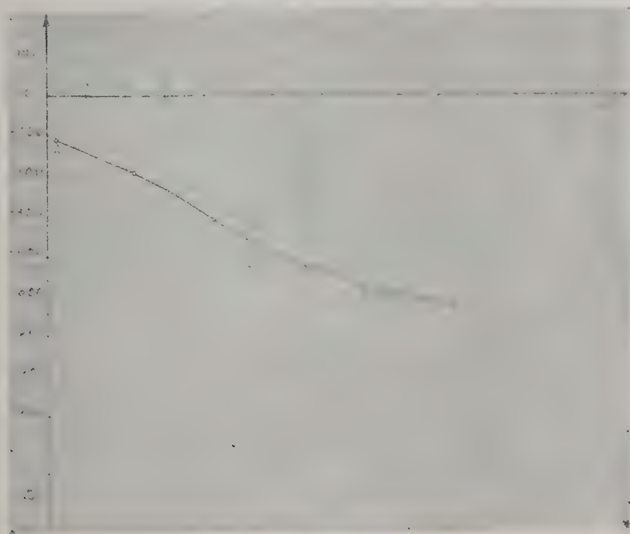


Fig. 7. — El potencial normal E_0 de la lactoflavina en función del pH (véase la Tabla II). Se puede admitir, teniendo en cuenta las comprobaciones de otros autores, dos puntos angulosos, que corresponden a constantes de disociación (10): uno en B (pH = 6,60) y otro en C (pH = 10,30).

pH = 6,30 y pH = 10,00 para los puntos angulosos, siendo sus valores de las pendientes de los segmentos semejantes a los nuestros ($\overline{AB}$: 50 mV por unidad de pH ; $\overline{BC}$: 20 mV por unidad de pH ; $\overline{CD}$: 65 mV por unidad de pH (5) (10).

El punto anguloso en pH = 10,30 corresponde a la constante de disociación ácida de la lactoflavina y el de pH = 6,60 sería el de la constante de disociación de la leucoflavina [8] [10]. Stare [6] da como valores de estos puntos pH = 9,60 y pH = 6,80, respectivamente.

§ 6. **Síntesis.** — Partiendo de los conceptos de *afinidad* y *energía libre*, ésta como medida de aquélla, se llega a la noción de *potencial de oxido-reducción*, de gran importancia biológica. Las flavinas constituyen una familia de substancias orgánicas que se destacan por su acción oxido-reductora. Hemos reducido la lactoflavina con cloruro estañoso en medio muy ácido y con hidrosulfito de sodio en medio mediana y débilmente ácido y en medio alcalino. El valor más pequeño del cociente entre la cantidad, en gramos, de cloruro estañoso gastado y la cantidad, en gramos, de la lactoflavina reducida es 49. Para el hidrosulfito de sodio esa relación es 1,25. Hemos verificado, de modo bastante satisfactorio, el potencial normal de la lactoflavina medido por otros autores. En pH = 7,00 y a 25°C tenemos — 431 mV respecto al electrodo de calomel y — 191 mV respecto al electrodo normal de hidrógeno. Algunas veces hemos encontrado un potencial indicador que se aproxima al previsto teóricamente y, otras veces, nuestros valores se alejan demasiado de éste, lo que se debe, con seguridad, a defectos en nuestra técnica.

PROTOCOLOS DE LAS EXPERIENCIAS

Constan aquí los detalles de algunas de las experiencias realizadas. No damos las gráficas de todas. Los valores del potencial están tomados respecto al electrodo de calomel; para referirlos al electrodo normal de hidrógeno basta sumarles la tensión propia de aquél, o sea, + 240 mV. En las Tablas II y III están consignados ciertos datos especiales de estas experiencias.

I

Ferro/Ferricianuro de potasio

1) pH = 1,1 θ = 25,0°C. Regulador: ácido clorhídrico N/10. Solución M/100 de ferrocianuro de potasio. Solución M/100 de ferricianuro de potasio. El pH = 1,1 corresponde al regulador. La medida del pH en las soluciones I, V y X da los valores indicados en el cuadro (potenciómetro de Brehmer con electrodo de quinhidrona y medición directa con electrodo de platino platinado).

Solución / Substancia	I cm³	II cm³	III cm³	IV cm³	V cm³	VI cm³	VII cm³	VIII cm³	IX cm³	X cm³
Ferrocianuro de potasio	0,5	1	2	4	8	12	16	18	19	19,5
Ferricianuro de potasio	19,5	19	18	16	12	8	4	2	1	0,5
% de sbstancia reducida	2,5 %	5 %	10 %	20 %	40 %	60 %	80 %	90 %	95 %	97,5 %
Potencial en mV	+427	+412	+393	+374	+345	+325	+298	+277	+264	+ 241
pH Quinhidrona	1,02	—	—	—	1,55	—	—	—	—	2,27
pH Platino	1,45	—	—	—	—	—	—	—	—	1,32

(Véase la fig. 4).

2) pH = 7,00. θ = 25,0°C. Regulador: fosfato disódico/fosfato monopotásico. Solución M/100 de ferrocianuro de potasio. Solución M/100 de ferricianuro de potasio. El pH = 7,00 corresponde al regulador. La medida del pH en las soluciones I, V y X da los valores indicados en el cuadro (potenciómetro de Brehmer con electrodo de quinhidrona y medición directa con electrodo de platino platinado).

Soluciones / Substancia	I cm³	II cm³	III cm³	IV cm³	V cm³	VI cm³	VII cm³	VIII cm³	IX cm³	X cm³
Ferrocianuro de potasio......	0,5	1	2	4	8	12	16	18	19	19,5
Ferricianuro de potasio......	19,5	19	18	16	12	8	4	2	1	0,5
% de substancia reducida......	2,5 %	5 %	10 %	20 %	40 %	60 %	80 %	90 %	95 %	97,5 %
Potencial en mV	+261	+246	+229	+208	+184	+164	+140	+120	+100	+82
pH Quinhidrona......	5,76	—	—	—	5,10	—	—	—	—	6,94
pH Platino....	—	—	—	—	3,87	—	—	—	—	7,02

(Véase la fig. 4)

II

Hidroquinona/Quinona

1) pH = 1,1. θ = 25,0°C. Regulador: ácido clorhídrico N/10. Solución M/100 de hidroquinona. Solución M/100 de quinona. El pH = 1,1 corresponde al regulador. La medida del pH en las soluciones I, V y X da los valores indicados en el cuadro (potenciómetro de Brehmer con electrodo de quinhidrona y medición directa con electrodo de platino platinado).

Soluciones / Substancia	I cm³	II cm³	III cm³	IV cm³	V cm³	VI cm³	VII cm³	VIII cm³	IX cm³	X cm³
Hidroquinona ...	0,5	1	2	4	8	12	16	18	19	19,5
Quinona	19,5	19	18	16	12	8	4	2	1	0,5
% de substancia reducida	2,5 %	5 %	10 %	20 %	40 %	60 %	80 %	90 %	95 %	97,5 %
Potencial en mV	+422	+417	+409	+400	+387	+378	+365	+354	+346	+338
pH Quinhidrona	0,90	—	—	—	1,12	—	—	—	—	1,45
pH Platino	2,41	—	—	—	2,14	—	—	—	—	1,75

(Véase la fig. 5)

2) pH = 7,00. θ = 25,0° C. Regulador: fosfato disódico/fosfato monopotásico. Solución M/100 de hidroquinona. Solución M/100 de quinona. El pH = 7,00 corresponde al regulador. La medida del pH en las soluciones I, V y X da los valores indicados en el cuadro (potenciómetro de Brehmer con electrodo de quinhidrona y medición directa con electrodo de platino platinado).

Soluciones / Substancia	I cm³	II cm³	III cm³	IV cm³	V cm³	VI cm³	VII cm³	VIII cm³	IX cm³	X cm³
Hidroquinona	0,5	1	2	4	8	12	16	18	19	19,5
Quinona	19,5	19	18	16	12	8	4	2	1	0,5
% de substancia reducida	2,5 %	5 %	10 %	20 %	40 %	60 %	80 %	90 %	95 %	97,5 %
Potencial en mV	+71	+66	+57	+50	+40	+30	+19	+9	+1	−6
pH Quinhridona	6,68	—	—	—	6,96	—	—	—	—	7,25
pH Platino	3,94	—	—	—	3,94	—	—	—	—	7,02

(Véase la fig. 5)

III

Dihidrolactoflavina/Lactoflavina

1) pH = 0,20. θ = 25,0°C. Regulador: ácido clorhídrico concentrado. 0,001 g de lactoflavina + 20 cm³ de HCl concentrado + 180 cm³ de agua destilada: 20 cm³ en el vaso de titulación. Reductor: cloruro estañoso: 6,25 g de Cl_2Sn en 15 cm³ de HCl concentrado llevados a 150 cm³ con agua destilada. Titulación con pipeta. Franca etapa semiquinónica de color rojizo. pH medido directamente con electrodo de platino platinado. S/L = 66 (*)

Valores								
Reductor cm³	0,02	0,03	0,04	0,05	0,07	0,09	0,14	0,19
Potencial mV	—60	—90	—101	—114	—119	—124	—148	—150 Decoloración casi total

2) pH = 0,20. θ = 25,5°C. Regulador: ácido clorhídrico concentrado. 0,001 g de lactroflavina + 20 cm³ de HCl concentrado + 180 cm³ de agua destilada: 20 cm³ en el vaso de titulación. Reductor: cloruro estañoso; 6,25 g de Cl_2Sn en 15 cm³ de HCl concentrado, llevados a 150 cm³ con agua destilada. Titulación con pipeta. Franca etapa semiquinónica de color rojizo. pH medido directamente con el electrodo de platino platinado. S/L = 82.

Valores ...							
Reductor cm³	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06	0,11	0,16
Potencial mV	—40	—74	—83	—95	—106	—110	—117 Decoloración casi total

(Véase la fig. 6)

(*) Para calcular el cociente entre la cantidad de reductor gastado y la cantidad de lactoflavina reducida, hemos tomado la cantidad de reductor correspondiente al doble de la abscisa del potencial normal.

3) pH = 0,20. θ = 25,4°C. Regulador: ácido clorhídrico concentrado. 0,001 g de lactoflavina + 20 cm³ de HCl concentrado + 180 cm³ de agua destilada: 50 cm³ en el vaso de titulación. Reductor: cloruro estañoso. 6,25 g de Cl_2Sn en 15 cm³ de HCl concentrado llevados a 150 cm³ con agua destilada. Titulación con pipeta. Franca etapa semiquinónica de color rojizo. pH medido directamente con el electrodo de platino platinado. S/L = 49.

...res															
	Reductor cm³	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,07	0,09	0,11	0,13	0,15	0,18	0,21	0,24	0,30
	Potencial mV	+107	−36	−67	−83	−91	−97	−100	−105	−108	−111	−112	−117	−121	−123

Decoloración casi total (a partir de 0,21 cm³)

4) pH = 2,23. θ = 25,0°C. Regulador: ácido cítrico/fosfato disódico (Mc Ilvaine, pH = 2,2) [19]. 0,001 g de lactoflavina en 5 cm³ de regulador. De esto, 1 cm³ + 19 cm³ de regulador en el vaso de titulación. Reductor: 0,020 g de hidrosulfito de sodio anhidro en 5 cm³ de regulador. Titulación con pipeta. Cada punto o cada dos puntos de la reducción se prepara nueva solución reductora. pH medido con el potenciómetro de Brehmer en una muestra de regulador. H/L = 2.

		Nueva solución	N. S.	N. S.		N. S.	N. S.		N.S.	N. S.
Valores	Reductor cm³	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,10
	Potencial mV	+12	−151	−173	−184	−194	−202	−212	−228	−346

Decoloración total (a partir de 0,07 cm³)

(Véase la fig. 6)

5) pH = 3,12. θ = 23,9°C. Regulador: ácido cítrico/fosfato disódico (Mc Ilvaine, pH = 3,0) [19]. 0,001 g de lactoflavina en 5 cm³ de regulador. De esto, 1 cm³ + 19 cm³ de regulador en el vaso de titulación. Reductor: 0,020 g de hidrosulfito de sodio anhidro en 5 cm³ regulador. Titulación con pipeta. Cada punto o cada dos pun-

tos de la reducción se prepara nueva solución reductora. pH medido con el potenciómetro de Brehmer en una muestra de regulador. H/L = 2.

		Nueva solución	N.S.		N.S.	N.S.		N.S.	N.S.	
Valores	Reductor cm^3	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,10
	Potencial mV	+8	−111	−214	−232	−240	−250	−260	−276	−307
										Decoloración total

(Véase la fig. 6)

6) pH = 4,22. θ = 25,1°C. Regulador: ácido cítrico/fosfato disódico (Mc Ilvaine, pH = 4,0) ([11]). 0,001 g de lactoflavina en 5 cm^3 de regulador. De esto, 1 cm^3 + 19 cm^3 de regulador en el vaso de titulación. Reductor: 0,020 g de hidrosulfito de sodio anhidro en 5 cm^3 de regulador. Titulación con pipeta. Cada punto o cada dos puntos de la reducción se prepara nueva solución reductora. pH medido con el potenciómetro de Brehmer en una muestra de regulador. H/L = 1,60.

		Nueva solución		N.S.		N.S.		N.S.	
Valores	Reductor cm^3	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08
	Potencial mV	−126	−275	−298	−311	−320	−331	−329	−329
									Decoloración total

(Véase la fig. 6)

7) pH = 5,35. θ = 24,5°C. Regulador: ácido cítrico/fosfato disódico (Mc Ilvaine, pH = 5,0) ([19]). 0,001 g de lactoflavina en 5 cm^3 de regulador. De esto, 1 cm^3 + 19 cm^3 de regulador en el vaso de titulación. Reductor: 0,020 g de hidrosulfito de sodio anhidro en 5 cm^3 de regulador. Titulación con pipeta. Cada punto o cada dos puntos de la reducción se prepara nueva solución reductora. pH

medido con el potenciómetro de Brehmer en una muestra de regulador. H/L = 2.

		Nueva solución	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.		N.S.		
Valores	Reductor cm³	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,10
	Potencial mV	−84	−317	−348	−363	−372	−382	−391	−441	−454 Decoloración total

(Véase la fig. 6 y la Tabla II)

8) pH = 6,60. θ = 25,3°C. Regulador: fosfato disódico/fosfato monopotásico. 0,001 g de lactoflavina en 5 cm³ de regulador. De esto, 1 cm³ + 19 cm³ de regulador en el vaso de titulación. Reductor: 0,020 g de hidrosulfito de sodio anhidro en 5 cm³ de regulador. Titulación con pipeta. Cada punto o cada dos puntos de la reducción se prepara nueva solución reductora. pH medido directamente con el electrodo de platino platinado. H/L = 1,60.

		Nueva solución	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.		N.S.	
Valores	Reductor cm³	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08
	Potencial mV	−116	−271	−394	−421	−431	−439	−456	−505 Decoloración total

(Véase la fig. 6 y la Tabla II)

9) pH = 6,80. θ = 25,0°C. Regulador: fosfato disódico/fosfato monopotásico. Solución M/50.000 de lactoflavina. 50 cm³ en el vaso de titulación. Reductor: solución M/200 de hidrosulfito de sodio anhidro. Titulación con bureta. pH medido directamente con el electrodo de platino platinado. H/L = 1,71.

lores	Reductor cm³	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00	1,20	1,40
	Potencial mV	−127	−161	−228	−297	−361	−391	−398	−417	−428	−439	−449	−459 Decoloración total

(Véase la Tabla III)

10) pH = 7,00. θ = 25,0°C. Regulador: fosfato disódico/fosfato. monopotásico. Solución M/50.000 de lactoflavina: 25 cm³ en el vaso de titulación. Reductor: solución M/100 de hidrosulfito de sodio anhidro. Titulación con bureta. H/L = 4,11.

Valores								
	Reductor cm³	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70
	Potencial mV	—399	—430	—450	—462	—474	—473	—495
							Decoloración total	

(Véase la Tabla III)

11) pH = 7,00. θ = 25,0°C. Regulador: fosfato disódico/fosfato monopotásico. Solución M/50.000 de lactoflavina. 30 cm³ en el vaso de titulación. Reductor: 0,025 g de hidrosulfito de sodio anhidro en 22 cm³ de regulador. Titulación con bureta. H/L = 5,60.

Valores							
	Reductor cm³	0,10	0,20	0,30	0,40	0,70	1,00
	Potencial mV	—75	—253	—324	—372	—418	—589
						Decoloración total	

(Véase la Tabla III)

12) pH = 7,00. θ = 25,0°C. Regulador: fosfato disódico/fosfato monopotásico. Solución M/50.000 de lactoflavina: 30 cm³ en el vaso de titulación. Reductor: 0,025 g de hidrosulfito de sodio anhidro en 22 cm³ de regulador. Titulación con bureta. H/L = 9,74.

Valores																	
	Reductor cm³	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00	1,10	1,20	1,30	1,40	1,50	1,
	Potencial mV	-74	-167	-300	-361	-403	-403	-404	-416	-431	-433	-440	-444	-457	-460	-471	-4
														Decoloración total			

(Véase la tabla III)

13) pH = 7,00. θ = 25,0°C. Regulador: fosfato disódico/fosfato monopotásico. Solución M/50.000 de lactoflavina: 50 cm³ en el vaso de titulación. Reductor: 0,010 g de hidrosulfito de sodio anhidro en 20 cm³ de regulador. Titulación con bureta. Nitrógeno a 10 mm de Hg de presión. H/L = 2,12.

Valores . .	Reductor cm³	0,20	0,40	0,65	0,90	1,10	1,20	1,40
	Potencial mV	—89	—404	—449	—480	—500	—540	—587
							Decoloración total	

(Véase la Tabla II)

14) pH = 7,00. θ = 25,0C°. Regulador: fosfato disódico/fosfato monopotásico. Solución M/50.000 de lactoflavina. 50 cm³ en el vaso de titulación. Reductor: 0,010 g de hidrosulfito de sodio anhidro en 20 cm³ de regulador. Titulación con bureta. H/L = 1,32.

Valores	Reductor cm³	0,10	0,20	0,35	0,50	0,60	0,75	0,51
	Potencial mV	—314	—427	—447	—463	—485	—497	—518
						Decoloración total		

(Véase la Tabla III)

15) pH = 7,07. θ = 25,8°C. Regulador: fosfato disódico/fosfato monopotásico. 0,001 g de lactoflavina en 5 cm³ de regulador. De esto, 1 cm³ + 19 cm³ de regulador en el vaso de titulación. Reductor: 0,020 g de hidrosulfito de sodio anhidro en 5 cm³ de regulador. Titulación con pipeta. Cada punto o cada dos puntos de la reducción se prepara nueva solución reductora. pH medido directamente con el electrodo de platino platinado. H/L = 1,60.

		Nueva solución		N. S.		N. S.		N. S.		
Valores	Reductor cm³	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,10
	Potencial mV	—131	—303	—415	—437	—451	—465	—555	—582	—597
								Decoloración total		

(Véase la fig. 6 y la Tabla II)

16) pH = 7,10. θ = 25,0°C. Regulador: fosfato disódico/fosfato monopotásico. 0,0037 g de lactoflavina en 20 cm³ de regulador. De esto, 1 cm³ + 49 cm³ de regulador en el vaso de titulación. Reductor: 0,0087 g de hidrosulfito de sodio anhidro en 20 cm³ de regulador. Titulación con bureta. pH medido directamente con el electrodo de platino platinado. H/L = 3.

Valores											
Reductor cm³	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00	1,20
Potencial mV	−82	−317	−392	−420	−424	−433	−438	−444	−450	−457	−467
											Decoloración total

(Véase la Tabla III)

17) pH = 7,20. θ = 25,0°C. Regulador: fosfato disódico/fosfato monopotásico. Solución M/50.000 de lactoflavina: 50 cm³ en el vaso de titulación. Reductor: solución M/200 de hidrosulfito de sodio anhidro. Titulación con bureta. pH medido directamente con el electrodo de platino platinado. H/L = 1,37.

Valores												
Reductor cm³	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90	1,00	1,10	1,30
Potencial mV	−307	−336	−347	−354	−357	−361	−365	−366	−370	−372	−373	−37[illegible]
										Decoloración total		

(Véase la Tabla III)

18) pH = 8,07. θ = 25,3°C. Regulador: fosfato disódico/fosfato monopotásico. 0,001 g de lactoflavina en 5 cm³ de regulador. De esto, 1 cm³ + 19 cm³ de regulador en el vaso de titulación. Reductor: 0,025 g de hidrosulfito de sodio anhidro en 5 cm³ de regulador. Titulación con pipeta. Cada punto o cada dos puntos de la reducción se prepara nueva solución reductora. pH medido directamente con el electrodo de platino platinado. H/L = 1,25.

Valores		Nueva solución		N. S.		
	Reductor cm³	0,01	0,02	0.03	0,04	0,05
	Potencial mV	—452	—486	—554	—615	—638
				Decoloración total		

(Véase la fig. 6 y la Tabla II)

19) pH = 10,00 . θ = 25,0°C. Regulador: borato de sodio/hidrato de sodio. Solución M/50.000 de lactoflavina: 50 cm³ en el vaso de titulación. Reductor: solución M/200 de hidrosulfito de sodio. Titulación con bureta. H/L = 2.

Valores									
Reductor cm³	0,10	0,60	0,80	1,00	1,20	1,40	1,60	1,80	2,00
Potencial mV	—114	—415	—457	—478	—485	—487	—490	—500	—505
							Decoloración total		

20) pH = 10,30 . θ = 25,10°C. Regulador: borato de sodio/hidrato de sodio. 0,001 g de lactoflavina en 5 cm³ de regulador. De esto, 1 cm³ + 19 cm³ de regulador en el vaso de titulación. Reductor: 0,025 g de hidrosulfito de sodio anhidro en 5 cm³ de regulador. Titulación con pipeta. Cada punto o cada dos puntos de la reducción se prepara nueva solución reductora. pH medido directamente con el electrodo de platino platinado. H/L = 1,50.

Valores		Nueva solución		N. S.		
	Reductor cm³	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
	Potencial mV	—441	—501	—525	—553	—589
				Decoloración total		

(Véase la fig. 6 y la Tabla II)

21) pH = 12,90. θ = 25,10°C, Regulador: hidrato de sodio N/10. 0,001 g de lactoflavina en 5 cm^3 de regulador. De esto, 1 cm^3 + 10 cm^3 de regulador en el vaso de titulación. Reductor: 0,050 g de hidrosulfito de sodio anhidro en 20 cm^3 de regulador (solución única para toda la experiencia). Titulación con pipeta. pH medido directamente con el electrodo de platino platinado. H/L = 1,50.

Valores												
	Reductor cm^3	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09	0,10	0,12
	Potencial mV	—287	—476	—520	—665	—688	—700	—711	—721	—736	—777	—79[illegible]

Decoloración total

22) pH = 13,10. θ = 25,2°C. Regulador: hidrato de sodio N/10. 0,001 g de lactoflavina en 5 cm^3 de regulador. De esto, 1 cm^3 + 19 cm^3 de regulador en el vaso de titulación. Reductor: 0,100 g de hidrosulfito de sodio anhidro en 20 cm^3 de regulador (solución única para toda la experiencia). Titulación con pipeta. pH medido directamente con el electrodo de platino platinado. H/L = 1,50.

Valores							
	Reductor cm^3	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06
	Potencial mV	—618	—679	—706	—727	—752	—748

Decoloración total

(Véase la fig. 6 y la Tabla II)

BIBLIOGRAFÍA

1. K. BENNEWITZ. — « Teorema termodinámico de Nernst », en *Handbuch der Physik* de Geiger y Scheel, tomo IX, p. 141, J. Springer, Berlín, 1926.
2. L. MICHAELIS. — « Teoría de la oxidación reversible en dos etapas ». *The Journal of Biological Chemistry*, vol. XCVI, p. 703, 1932.
3. R. KUHN y G. MORUZZI. — « Sobre el potencial de oxido-reducción de la lactoflavina y de sus derivados ». *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **67**, p. 1220, 1934.
4. R. KUHN y TH. WAGNER-JAUREGG. — « Sobre el comportamiento oxido-reductor y una reacción de coloración de la lactoflavina (vitamina B_2) ». *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **67**, p. 361, 1934.

5. E. S. G. Barron y A. B. Hastings. — « Los potenciales de oxido-reducción de la lactoflavina ». *Journal of Biological Chemistry*, **105**, VII, 1934.
6. E. J. Starr. — « Estudio potenciométrico de la hepatoflavina ». *Journal of Biological Chemistry*, **112**, p. 223, 1935.
7. René Wurmser. — « L'électroactivité dans la chimie des cellules ». *Actualités Scientifiques et Industrielles*, nº 244, París, 1935.
8. R. Kuhn y P. Boulanger. — « Relaciones entre potencial de oxido-reducción y constitución química de las flavinas ». *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **69**, nº 7, p. 1557, 1936.
9. Th. Wagner-Jauregg. — « Vitamina B_2 », en *Handbuch der Biologischen Arbeitsmethoden* de E. Abderhalden, A V, T 3 B, 2 H, p. 1211, Urban-Schwarzenberg, Berlín-Viena, 1938.
10. L. Michaelis. — « Métodos para determinar el potencial de oxido-reducción », en *Handbuch der Biologischen Arbeitsmethoden* de E. Abderhalden A, V, T 10, I, p. 685, Urban-Schwarzenberg, Berlín-Viena, 1938.
11. Henri Bénard. — « La respiración celular ». *Problèmes Actuels de Biologie Générale et de Pathologie Expérimentale*, Masson et Cie., París, 1939.
12. René Wurmser. — « Los potenciales de oxido-reducción de los sistemas biológicos ». *Exposés Annuels de Biochimie Médicale*, Masson et Cie., p. 71, 1939.
13. A. F. Holleman y E. H. Buchner. — « Tratado de Química Inorgánica ». M. Martin, Barcelona, 1939.
14. W. Stepp, J. Kuhnau y H. Schroeder. — « Las vitaminas y su empleo clínico ». « El Ateneo », Buenos Aires, 1941.
15. M. Valentinuzzi y M. Portnoy. — « Distribución anatomotopográfica del potencial eléctrico en la superficie cutánea del cuerpo humano ». *Anales del Instituto de Investigcaciones Físicas Aplicadas a la Patología Humana*, año II, vol. II, p. 113, 1941.
16. J. Kuhnau. — « Potenciales y sistemas oxido-reductores en medicina ». *Therapie der Gegenwart*, p. 345 y 374, 1941. *Bibliografía Médica Internacional*, II, nos 14 y 15, p. 872 y 1039, 1942.
17. René Wurmser. — « Potenciales de oxido-reducción en bioquímica. Noción de potencial de oxido-reducción ». *Medicina, Cirurgia, Pharmacia*, nº 93, p. 662, 1943.
18. M. Valentinuzzi. — « Factores del potencial eléctrico cutáneo ». *Anales del Instituto de Investigaciones Físicas Aplicadas a la Patología Humana*, año V, vol. V, p. 209, 1943.
19. Charles D. Hodgman. — « Handbook of Chemistry and Physics ». Chemical Publishing Co., Cleveland, 1945.
20. E. S. Gordon y E. L. Sevringhaus. — « Vitaminoterapia en la práctica general ». Espasa-Calpe Argentina, Buenos Aires-Méjico, 1946.

Academia de Medicina
Instituto de Investigaciones
Sección Biofísica

LA FORMA DEL CUERPO HUMANO (*)

POR

ALFREDO JATHO

I. ESBELTEZ ABSOLUTA

Los dos datos antropométricos más importantes son los del peso y de la estatura del cuerpo humano. El peso de un individuo es, por lo general, tanto mayor cuanto mayor es su estatura. Sin embargo, no existe proporcionalidad exacta entre estos dos datos. La naturaleza gusta de la variación y se complace en crear formas siempre nuevas. Así, al lado de la figura ideal del atleta encontramos personas de configuración rechoncha o delgada. Es el objeto de este trabajo expresar cuantitativamente esta diversidad del cuerpo humano, basándose el cálculo tan sólo en los valores de su peso y de su estatura, ya que son los únicos que suelen registrarse en las estadísticas.

Con objeto del análisis matemático de este problema substituiremos la forma de un individuo con un cilindro recto, cuya altura h y el volumen v son iguales a los datos correspondientes del individuo en cuestión. Designaremos el diámetro de la sección circular de este cilindro con el nombre de *diámetro medio del individuo considerado.* El volumen del cilindro es

$$v = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 h = \frac{\pi}{4} d^2 h, \text{ donde } \pi = 3{,}1416.$$

El peso específico del cuerpo humano con expiración máxima es de 1,01-1,07, y con aspiración máxima de 0,94-0,98. Para deducir una fórmula que permita discutir la relación del peso y de la al-

(*) Este trabajo reproduce en esencia un capítulo de un libro del autor que lleva el título: « Las energías físicas y biológicas en la vida diaria. Su costo », el cual se publicará por la Librería Hachette S. A., Buenos Aires.

tura de un individuo debemos adoptar un valor único del peso específico y elegiremos como tal el valor medio igual a 1. El valor 1 del peso específico de un cuerpo significa que 1 cm^3 de su substancia tiene el peso de 1 gr. Por consiguiente, el peso del cuerpo humano p y su volumen v se expresan por el mismo número, si el peso se mide en gramos y las dimensiones (aquí los valores h de la altura y d del diámetro medio del individuo) en centímetros. Resulta así

$$\frac{\pi}{4} d^2 h = p, \quad \text{luego } d = \sqrt{\frac{4}{\pi}} \sqrt{\frac{p}{h}}, \quad d = 1{,}128 \sqrt{\frac{p}{h}}$$

Un individuo es tanto más esbelto cuanto mayor es la relación de su altura y su diámetro medio. Por consiguiente definiremos: *La esbeltez absoluta de un individuo es la relación de su altura y su diámetro medio.* Designando la esbeltez absoluta con e, tendremos pues,

$$e = h : d = h : \left(\sqrt{\frac{4}{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{p}{h}} \right) =$$

$$h \cdot \sqrt{\frac{\pi}{4}} \cdot \sqrt{\frac{h}{p}} = \sqrt{\frac{\pi}{4}} \cdot \sqrt{h^2 \cdot \frac{h}{p}} = \sqrt{\frac{\pi}{4}} \cdot \sqrt{\frac{h^3}{p}},$$

$$e = 0{,}8862 \sqrt{\frac{h^3}{p}}$$

Ejemplo. — Sean tres individuos: A (tipo liviano) de 170 cm de altura y 50 000 gr de peso; B (tipo normal) de 170 cm y 70 000 gr; C (tipo pesado) de170 cm y 100 000 gr. Los tres individuos tienen, pues, la misma altura pero distinto peso. Los valores de la esbeltez absoluta serán:

$$\text{de A (tipo liviano) } e_l = 0{,}8862 \sqrt{\frac{170^3}{50000}} = 8{,}74$$

$$\text{de B (tipo normal) } e_n = 0{,}8862 \sqrt{\frac{170^3}{70000}} = 7{,}42$$

$$\text{de C (tipo pesado) } e_p = 0{,}8862 \sqrt{\frac{170^3}{100000}} = 6{,}20$$

De acuerdo con el significado de la relación $e = h : d$, estos valores indican que la altura de los tres individuos es 8,74, 7,42, 6,20 veces, respectivamente, más grande que su diámetro medio.

II. ESBELTEZ RELATIVA

Para comparar los valores de la esbeltez absoluta obtenidos para varios individuos, los referiremos todos a un mismo valor básico. Como tal elegiremos la esbeltez absoluta de un individuo de 170 cm de altura y 70 kg de peso, ya que para éste es exacta la *regla de Quetelet*, según la cual un individuo bien proporcionado debe pesar tantos kilogramos como su altura, medida en centímetros, supera el valor de 100 centímetros. Llamaremos *ideal* la forma de este individuo. A la vez consideraremos como ideal también la forma de todos los demás individuos, quienes, cualquiera que sea su altura, son geométricamente semejantes a ese individuo de 170 cm y 70 kg. Dedujimos que la esbeltez absoluta de este último es igual a 7,42. Resulta, pues, para todo individuo de forma ideal, independientemente de su altura particular, el valor $e_n = 7{,}42$ como expresión de su esbeltez absoluta. Definiremos ahora: *La esbeltez relativa de un individuo es la relación de su propia esbeltez absoluta y la esbeltez absoluta de un individuo de forma ideal.* Designando con ε la esbeltez relativa de un individuo dado, con e su esbeltez absoluta y con e_n la esbeltez absoluta ideal, tendremos $\varepsilon = e : e_n$, y como $e_n = 7{,}42$,

$$\varepsilon = e : 7{,}42 = (0{,}8862 : 7{,}42) \sqrt{\frac{h^3}{p}},$$

$$\varepsilon = 0{,}1194 \sqrt{\frac{h^3}{p}}$$

La esbeltez relativa de los tres individuos considerados, será, por lo tanto,

de A (tipo liviano) $\varepsilon_l = 8{,}74 : 7{,}42 = 1{,}18$,

de B (tipo ideal) $\varepsilon_n = 7{,}42 : 7{,}42 = 1$,

de C (tipo pesado) $\varepsilon_p = 6{,}20 : 7{,}42 = 0{,}84$.

Cabe hacer aquí una observación importante. Fué arbitrario que elegimos una columna (cilindro) recta de sección *circular* como representativa de un individuo. Hubiéramos podido elegir también una sección de forma de rectángulo, de elipse, etc. Entonces se modificarían los valores de la esbeltez *absoluta*, calculados para los diversos individuos en el sistema referente a la forma de sección

elegida, para todos estos valores en la misma proporción. Sean para dos sistemas ε y ε' los valores de la esbeltez relativa de los individuos considerados, e y e' los de su esbeltez absoluta, y e_n y e'_n los valores de la esbeltez absoluta de un individuo de forma ideal. Entonces será $e' = f.e$ y $e'_n = f.e_n$, donde f es el coeficiente de proporcionalidad. Tendremos, por lo tanto,

$$\varepsilon' = e' : e'_n = f . e : f . e_n = e : e_n = \varepsilon : \varepsilon' = \varepsilon.$$

Los valores de la esbeltez relativa *no* se modificarán, por consiguiente, cualquiera que sea la forma de la sección de la columna recta, elegida como representativa de la forma del cuerpo humano. Ellos son los valores fundamentales y fijos que *no* dependen de la forma que se haya dado a la sección de la columna recta. Sin embargo, para obtener la fórmula de la esbeltez relativa

$$\varepsilon = 0{,}1194 \sqrt{\frac{h^3}{p}}$$

es necesario determinar primero la de la esbeltez absoluta en uno de los sistemas arbitrarios (nosotros elegimos el de sección circular) y deducir de ella la fórmula mencionada de la esbeltez relativa, la cual es idéntica para todos estos sistemas.

En resumen: A todo individuo pertenece un valor determinado ε de su esbeltez relativa, el que se calcula mediante la fórmula

$$\varepsilon = 0{,}1194 \sqrt{\frac{h^3}{p}} \; .$$

donde la altura h del individuo se medirá en centímetros y su peso p en gramos. Este valor es igual a 1 para un individuo de 170 cm de altura y 70 000 gr de peso como también para cualquier otro individuo geométricamente semejante al mismo, cuya forma según Quetelet consideramos como la más perfecta y la cual encontraríamos también en las estatuas griegas de atleta, tenidas siempre por modelo de la belleza masculina. En la medida que el valor de ε desciende debajo (o sube arriba) del valor 1, la forma del individuo respectivo será rechoncha (o delgada). Por ejemplo, en los casos excepcionales anteriormente estudiados, a un individuo de 170 cm y 100 000 gr corresponde el valor $\varepsilon = 0{,}84$ y a uno de 170 cm y 50 000 gr el valor $\varepsilon = 1{,}18$.

Interesará al lector saber que este último valor expresa también la esbeltez relativa del autor de este trabajo.

El caso de esbeltez mínima se presenta en el niño recién nacido, para quien con los valores normales de la altura $h = 50$ cm y del peso $p = 3400$ gr resulta $\varepsilon = 0{,}72$ (véase el cuadro que sigue más abajo). Esto, naturalmente, proviene de que la estatura del recién nacido es muy baja a causa del desarrollo deficiente de las piernas, importando la longitud de éstas sólo la mitad de la longitud del tronco más la cabeza, mientras que en el adulto la longitud de las piernas es igual a la suma entera de las longitudes del tronco y la cabeza. La vida del recién nacido se desenvuelve casi exclusivamente en su voluminoso tronco y su cabeza enorme. Las extremidades son para él de importancia casi nula.

Efectuemos todavía un estudio comparativo de la esbeltez de la juventud bonaerense y la alemana en base a los valores de

$$\varepsilon = 0{,}1194 \sqrt{\frac{h^3}{p}},$$

calculados en la tabla que se halla al final de este trabajo. Los valores de la altura y el peso de los jóvenes bonaerenses, consignados en esta tabla, se deben a la Dra. P. Winocur, la cual los dedujo de las mediciones que realizó con sus colaboradores en 34 172 alumnos de los kindergarten y escuelas de la Municipalidad de la Capital Federal, véase la Revista de Higiene y Medicina Escolares de 1942 y 1943. Los valores de la altura y el peso de la juventud alemana se tomaron de una tabla de W. Camerer, publicada en el Vademecum Terapéutico (Taschenbuch der Therapie) de Schnirer, edición 1926. Diremos todavía que los valores máximos de ε, calculados en nuestra tabla, se encerraron en un corchete [.

La tabla enseña que la esbeltez, como ya dijimos, es mínima en el nacimiento, siendo su valor entonces para los niños alemanes de ambos sexos igual a 0,724. El valor de la esbeltez queda muy bajo durante la primera infancia, señalando que a esta época los niños todavía son muy regordetes. Después, cuando el caminar tambaleante de las criaturas se transforma en un correr seguro y rápido y las piernas se hacen fuertes y largas, el cuerpo infantil empieza a tornarse esbelto, alcanzando el valor normal de la esbeltez igual a 1 al terminar la infancia propiamente dicha. Esto ocurre, según nuestra tabla, en los niños bonaerenses de ambos sexos a los 6 años de edad, y en los alemanes a los 8. Luego la esbeltez del niño se acentúa más y más, su estatura sufre un pronunciado estiramiento

y la esbeltez se hace máxima con un valor cerca de 1,1 en la pubertad. Esta disposición se produce en las niñas bonaerenses a los 12 años y en las alemanas a los 13, mientras que se la observa en los varones bonaerenses a los 15 años y en los alemanes a los 16. Después de superada la pubertad, la esbeltez empieza a disminuir, la configuración del cuerpo va haciéndose robusta y la esbeltez baja paulatinamente al valor normal 1, el cual en adelante se conservará en el adulto regularmente proporcionado.

Vemos así que el cálculo de la esbeltez relativa puede suministrar un índice claro y seguro del desarrollo de la figura humana.

ALTURA, PESO Y ESBELTEZ RELATIVA DE LA JUVENTUD BONAERENSE Y LA ALEMANA

El valor 1 de la esbeltez relativa corresponde a un individuo de forma ideal

Edad	Varones						Mujeres					
	Bonerenses			Alemanes			Bonaerenses			Alemanas		
	Altura cm	Peso kg	Esb. rel.	Altura cm	Peso kg	Esb. rel.	Altura cm	Peso kg	Esb. rel.	Altura cm	Peso kg	Esb. rel.
imiento.				50	3,4	0.724				49	3,2	0,724
año				75	10,2	0,768				74	9,7	0,772
años				85	12,7	0,830				84	12,2	0,832
»	98	16	0,916	93	14,7	0,883	96	15	0,917	92	14,2	0,884
»	105	18	0,957	99	16,5	0,915	104	17	0,971	98	15,8	0,922
»	109	19	0,986	104	18	0,944	107	18	0,985	103	17	0,957
»	114	21	1,003	109	20,5	0,949	114	21	1,003	107	19	0,959
»	119	23	1,002	115	23	0,971	118	23	1,009	113	21	0,990
»	124	25	1,042	120	25	0,992	123	25	1,030	118	23	1,009
»	127	28	1,021	125	27,5	1,006	127	27	1,040	123	25	1,030
»	134	32	1,036	130	30	1,021	133	31	1,040	128	27	1,052
»	138	35	1,034	135	32,5	1,038	139	35	1,046	133	29	1,075
»	143	38	1,047	140	35	1,057	145	39	[1,056	139	32	[1,094
»	148	42	1,049	145	37,5	1,077	149	44	1,035	146	37	[1,095
»	153	46	1,053	151	41	1,094	151	46	1,033	153	43	1,090
»	158	49	[1,071	157	45	1,107	152	48	1,021	158	48	1,083
»				164	50	[1,121				160	52	1,060
»				168	56	1,098				161		
»				170	61	1,071						

SECCION CONFERENCIAS

ACUSTICA TEATRAL Y CINEMATOGRAFICA TRANSFORMABLE

POR EL PROFESOR INGENIERO

EZIO LORENZELLI

Docente de Arquitectura Técnica en el Politécnico de Turín

Conferencia pronunciada el 10 de Setiembre de 1948 en la Sociedad Científica Argentina.

Ningún oído humano nunca ha sentido la música tal como la ha concebido el genio del hombre. La música, después de haber sido producida por los instrumentos viene reproducida por el ambiente, que le da sus propias características, a menudo muy variables desde un punto al otro del mismo ambiente.

La audición resulta muchas veces confusa y modificada en la intensidad de las frecuencias, también en salas juzgadas de buena acústica.

Como prueba de estas afirmaciones comenzaré con un breve estudio histórico, con el cual trataré de demostrar también el por qué hoy llega a ser necesaria la nueva CIENCIA de la ACÚSTICA ARQUITECTÓNICA, mientras antes los arquitectos construían teatros sin graves preocupaciones.

El TEATRO (contrariamente al CINE) debe ser sonoro, o sea, constituído con la mayoría de sus paredes reflejantes al sonido. Por consiguiente, la construcción de un buen teatro es hoy un problema muy complejo, porque es muy difícil prever el comportamiento acústico de una superficie reflejante. En el período del 1600 al 1800 los arquitectos, en gran parte sin darse cuenta exacta de las razones que a ello los inducían, construían los viejos teatros con la gran mayoría de sus paredes con palcos, adornadas de una gran cantidad de bajorrelieves, de arañas, de columnas, etc. Esta gran abundancia de decoraciones sólidas daba lugar a una difusión, a una mezcla de las on-

das sonoras, que venían interrumpidas y desordenadamente reflejadas y proyectadas (en forma más o menos uniforme) en todas las direcciones. Sucedía a menudo que salas de igual forma y dimensiones tuvieran acústicas bien distintas, y ello porque las decoraciones eran distintas, y este hecho inducía a los arquitectos de tal época (que todavía no sabían darse exacta cuenta de los fenómenos sonoros) a considerar como absolutamente misteriosa y « empírica » cada propiedad acústica de las salas. Por otra parte, precisamente porque los bajorrelieves y los palcos interrumpían el sonido y lo proyectaban en todas las direcciones posibles, resultaba que generalmente no se tenía en estas salas fuertes concentraciones sonoras locales y generalmente la acústica era soportable, y a veces absolutamente buena; las salas que resultaban de mala acústica (y fueron muy numerosas) eran con el tiempo demolidas o empleadas para otros usos que no fueran audición de música.

Concluyendo, del 1600 al 1900 aproximadamente, se construían los teatros basando sus propiedades acústicas sobre el caso, empleando un sistema de decoraciones muy pesante, de manera de difundir al máximo el sonido reflejado. Es sabido, pero, que, en los efectos de la reflexión sonora se pueden considerar válidas las leyes ópticas de la reflexión cuando las dimensiones de la superficie que refleja el sonido no sean menores que la dimensión del largo de la onda reflejada. Y dado que las dimensiones de muchos bajorrelieves empleados en estas salas viejas son muy inferiores a los largos de onda de las ondas sonoras correspondientes a los « bajos », se constata que generalmente estos teatros se comportan en forma muy distinta para las diferentes frecuencias (violines, cornos, tambores, etc.).

Los defectos acústicos esenciales que se pueden notar en una sala se pueden clasificar generalmente en siete categorías, o sea:

1) Desuniformidad de sonido que se refleja.
2) Sonido confuso (colas sonoras).
3) Ecos.
4) Insuficientes intensidades sonoras en los puntos lejanos.
5) Interferencias.
6) Comportamiento diferente a las distintas frecuencias.
7) Sonoridad errada.

Con estos tipos viejos de salas (teatros circundados de palcos muy decorados) los arquitectos de tal época lograron a menudo (copiando uno del otro las salas que salieron mejor y afinándolas en un

natural proceso selectivo) evitar el 1º, el 3º, el 5º y el 7º de estos defectos, pero quedaron inevitables, con este viejo sistema constructivo, el 2º, el 4º y el 6º defecto. Para subsanar el más sensible de estos inconvenientes (insuficiente intensidad sonora en los puntos más lejanos) los viejos arquitectos llegaron progresivamente a formas de teatros en las cuales, para hacer posible la audición a todos los espectadores se sacrificaba a muchos de ellos la buena visibilidad de la escena, amontonando a los espectadores alrededor de el « avant-scéne » (salas muy altas, a tubo vertical, formas a herradura de caballo; todos los espectadores resultaban bastante cerca de la orquesta y de los cantantes, pero muchísimos veían, por esto, la escena « a vuelo de pájaro » (tertulias, paraísos) o completamente de costado (palcos juntos a la escena).

Para llegar a estas conclusiones críticas (que hoy en día parecen obvias), en 1933, en el Politécnico de Turín he iniciado el análisis acústico de muchas viejas formas sonoras consideradas buenas (Scala de Milán, por ejemplo) con un procedimiento hasta entonces original que me daba la posibilidad de deducir teóricamente, para cada punto de una forma sonora, « oscilogramos » o sea diagramas que, en función de los tiempos (llevados sobre las abscisas) daban las intensidades sonoras calculadas de todas las ondas que se reflejan (sobre las ordenadas). Así he podido interpretar en modo evidente algunos fenómenos acústicos que hasta entonces permanecían muy extraños (acústica del Batistero de Pisa), dándome muy bien cuenta de la gran influencia de los bajorrelieves para determinar las características acústicas de una sala. El método por mí empleado en ese tiempo se basaba en la hipótesis de superficies de onda cilíndricas (y no esféricas como son en realidad en el sonido directo), estableciendo una simple correspondencia homológica entre las superficies de onda directas y las mismas proporciones de superficie de onda después de la reflexión.

Con este sistema resolvía (en forma evidentemente muy aproximada y muy criticable) el problema esencial cuantitativo. Pero este primer método mío (que me reemplazaba ventajosamente las conocidas experiencias de Davis) llevaba en sí un concepto útil y esencial (también en su indeterminación espacial que lo hacía todavía inadecuado para una racional proyectación): el concepto del potencial sonoro.

Hoy, por razones estéticas, higiénicas y económicas no es más

posible pensar en construir un teatro moderno en el modo irracional seguido por los antiguos: también razones sociales se oponen a una tan tradicional división de lugares y por lo tanto, abolida la acústica del « caso » (basada en el desorden y sobre el empirismo), nace en muchas naciones una nueva ciencia, que viene indicada bajo el nombre de ACÚSTICA ARQUITECTÓNICA, por los muchos e inevitables lazos que tiene con la arquitectura teatral, de la cual es un ramo esencial.

La acústica arquitectónica tiende a substituir el desorden por el orden más escrupuloso, el caso por la certeza, el complicado, costoso y pulvoriento bajorrelieve (empleado por los viejos arquitectos) por la nítida superficie matemática; porque ante todo, un teatro auditorio moderno debe ser una máquina para ver y sentir perfectamente.

En las nuevas formas de buena visibilidad y sonoridad se tiende a substituir la forma « in pianta elissoidale » o « a hierro de caballo » por la más racional « a abanico » y yo he demostrado en su tiempo (1937) las grandes ventajas acústicas de la segunda sobre la primera forma.

Se abolieron progresivamente las pesadas decoraciones y la irracional sistematización de palcos, o sea se llegó al empleo de la superficie lisa. Pero el estado de las investigaciones sobre los problemas de la acústica arquitectónica durante esta lógica evolución debida también a razones extrañas al problema acústico en sí (alrededor del 1900) estaba todavía en estado embrional: las primeras salas construídas con sistemas empíricos y cuyas paredes no estaban llenas de palcos y adornadas con bajorrelieves representaron verdaderos fracasos acústicos: la acústica de la pared lisa no era todavía conocida. Se tentó entonces realizar, con el empleo de superficies lisas, un movimiento geométrico de la pared, reproduciendo con la geometría lo que los arquitectos antiguos hacían con el arte: el viejo y costoso bajorrelieve vino reemplazado (en la función acústica) por un conjunto de superficies tóricas, por arcos de cilindro ligados entre sí, generando sobre la bóveda de la sala un conjunto de « causticas », un conjunto, o sea, de « surgentes sonoras virtuales » en las cuales la única surgente sonora efectiva viene, en el fenómeno de la reflexión, diluída y rota.

Ejemplo de estas primeras tentativas poco exitosas sobre la vía de la solución matemática del problema acústico fueron el Radio City de Nueva York, y, por ejemplo, la Sala Rex de Turín. En estas salas, llamadas « a caustica múltiple » quedan esencialmente los defec-

tos que hemos constatado en las viejas salas con paredes llenas de palcos y de bajorrelieves, en efecto la directiva acústica de proyecto es todavía la misma: romper y difundir al máximo la onda que se refleja: romperla con regularidad geométrica en lugar de difundirla con desorden artístico.

Quedan por lo tanto en estas salas el defecto del « sonido confuso » (colas sonoras), el defecto de una general e insuficiente intensidad sonora sobre los espectadores que están más lejos y también el defecto de comportamiento asimétrico en las diferentes frecuencias. Además, por la concepción regular y geométrica de la difusión sonora se agrava el peligro de la interferencia. Por estas razones también estas más recientes formas de teatro se pueden considerar hoy superadas.

No quedaba más que tentar nuevamente, prosiguiendo sobre esta vía, y con mayores conocimientos, la solución de la acústica de la superficie completamente lisa y continua. Fué en seguida evidente, después de estas primeras tentativas, que eran del todo insuficientes los métodos de investigación, teóricos y experimentales, basados sobre el estudio de secciones llanas de la sala; se demostraba prácticamente inútil saber dominar el fenómeno acústico en muy pocas secciones llanas cuando efectivamente la transmisión del sonido que se refleja tiene lugar según infinitas secciones llanas, generalmente tortuosas entre sí.

Una forma lisa demostrada acústicamente buena en una o dos o tres de sus secciones llanas (por ejemplo con los métodos experimentales de Davis, de Satow o de Sound Pulse) puede ser pésima; en cambio, en el comportamiento efectivo espacial: este hecho ha sido justamente advertido por valerosos técnicos dedicados al estudio del Gran Auditorio necesario a la Ciudad de Buenos Aires, quienes, limitando precisamente su estudio (con analogías ópticas) a secciones llanas de la sala, reconocieron explícitamente que este estudio no puede ser suficiente.

Aquí se agrega que más bien puede ser muy peligroso basarse sobre estos métodos completamente ilusorios, tanto más si se considera el hecho que los peligros y las dificultades existentes en un proyecto acústico de una sala crecen enormemente al aumentar sus dimensiones. En prueba de lo que antecede, en este breve estudio histórico del problema, mencionamos también los métodos de proyecto acústico del Ing. Lyon y aquel más conocido bajo el nombre

de « método de las elipses ». Estos métodos (errados en el principio fundamental sobre el cual se basan) llevaron en efecto, cuando fueron puestos en práctica, al fracaso acústico inicial de la Salle Pleyel de París, que fué varias veces corregida. La acústica de la pared lisa debía ser puesta sobre bases matemáticas, sacándola de la fase empírica que, con las tentativas de Lyon (1917) se puede considerar concluída.

Demasiado lejos iría si mencionara aquí las recientes y numerosas tentativas inglesas, norteamericanas y rusas sobre el apasionante problema: me limitaré a citar el método que yo he propuesto en Italia en 1946, después de varios años de investigaciones y tentativas.

Se establece una correspondencia homológica entre los puntos de una esfera concéntrica con la surgente sonora S, los puntos de una superficie Σ (forma acústica a determinar) y los puntos de un plano δ que contiene S.

La correspondencia homológica entre los puntos de la superficie Σ (x, y, z) y los puntos del plano $\sigma(X,Y)$ es definida, en el fenómeno acústico, por las siguientes fórmulas:

$$X = \frac{x + z \dfrac{\delta z}{\delta x}}{1 + \dfrac{1 + \left(\dfrac{\delta z}{\delta x}\right)^2 + \left(\dfrac{\delta z}{\delta y}\right)^2}{2\left[1 - \dfrac{x}{z}\dfrac{\delta z}{\delta x} - \dfrac{y}{z}\dfrac{\delta z}{\delta y}\right]}}$$

$$Y = \frac{y + z \dfrac{\delta z}{\delta x}}{1 + \dfrac{1 + \left(\dfrac{\delta z}{\delta x}\right)^2 + \left(\dfrac{\delta z}{\delta y}\right)^2}{2\left[1 - \dfrac{x}{z}\dfrac{\delta z}{\delta x} - \dfrac{y}{z}\dfrac{\delta z}{\delta y}\right]}}$$

mientras la correspodencia entre los puntos de la esfera con centro en S y los puntos de la superficie Σ es definida por la simple expresión en coordenadas polares de la superficie $z = f(x,y)$. Definiendo la correspodencia entre los puntos de la esfera y los puntos X,Y del plano, de modo que sobre éste la intensidad que se refleja varíe de acuerdo con una ley prefijada por el proyectista: $i(X,Y)$ y resolviendo con un procedimiento gráfico-analítico los sistemas de

ecuaciones diferenciales que resulten, es posible, teniendo en cuenta las condiciones de la congruencia de la superficie Σ, determinar en muchos casos esta superficie de modo prácticamente exacto.

Las diferentes superficies que constituyen el teatro vienen en este modo deducidas matemáticamente en el espacio, de modo tal que ellas inducen *seguramente y por cualquier frecuencia normal* una distribución de sonido reflejado determinada exactamente en su cantidad por el mismo proyectista, sobre todos los oyentes presentes en la sala. En esta forma es bastante fácil hacer de modo que la intensidad del sonido directo recibido por un determinado oyente (que disminuye con la inversa del cuadrado de la distancia) sumándose vectorialmente con la intensidad del sonido reflejado por la superficie Σ del lugar, después de una cierta distancia, se redujo a una constante.

Con estas formas acústicas (que concentran con una ley fijada el sonido sobre los espectadores más lejanos) es posible demostrar en modo matemáticamente exacto que, por ejemplo 28.000 espectadores pueden estar « amontonados » virtualmente (a los efectos acústicos) en una área que dificultosamente contendría 5000 lugares efectivos: todos los 28.000 espectadores sienten la surgente S como si fuesen reducidos en el espacio necesario a aproximadamente 5000 espectadores colocados alrededor de la orquesta. Esto, naturalmente, sin necesidad de altoparlantes, que desvían siempre las frecuencias y alteran las prospectivas sonoras.

Estos métodos de cálculo (llamados « isopotenciales ») fueron por mí integrados con una instalación experimental con la cual es posible verificar exactamente en el espacio, antes que la sala sea construída, la *cantidad* de sonido directo o del sonido que se refleja que recibirán los distintos espectadores, el efecto (sobre tal distribución) del removimiento de la surgente sonora, el efecto de pequeñas superficies subsidiarias, las previsiones necesarias para abolir con seguridad la posibilidad de interferencias sonoras, etc.

Era necesario confirmar con una efectiva y gran construcción estos nuevos métodos teórico-experimentales, tal como el Ing. Lyon había podido tentar para sus métodos con la Sala Pleyel.

En 1946 comenzaba yo en Turín la construcción del más grande Cine-Teatro Italiano (5000 espectadores complexivamente) y dicho teatro podía ser terminado en 1947. Los resultados prácticos de este mi proyecto confirmaron plenamente la audaz tentativa: después de 22

metros aproximadamente de la « avan-scéne » hasta aproximadamente 50 metros, el sonido recibido por los espectadores no tiene más ninguna tendencia a disminuir, por el contrario, crece ligeramente en el fondo de la sala, de modo que a los 50 metros de la « avant-scéne » es todavía posible oir en forma perfectamente distinta al artista que habla con voz baja sobre el escenario. No se nota desuniformidad alguna en el sonido que se refleja, no hay ecos, ni interferencias, ni es asimétrico el comportamiento de las distintas frecuencias. La sonoridad es perfecta y las notas de una escala musical rapidísima se oyen todas distintas y autónomas (sonido no confuso). En esta sala la MATEMÁTICA se ha aliado por primera vez con la MÚSICA.

Constatados estos excepcionales resultados acústicos se ha en seguida iniciado, en la misma ciudad de Turín y con los mismos métodos isopotenciales, la reconstrucción del célebre teatro lírico Alfieri, destruído por la guerra: dicho teatro será inaugurado en marzo de 1949.

Al final de esta rápida reseña histórica sobre el advenimiento de la nueva ciencia ACÚSTICA ARQUITECTÓNICA, estableciendo un parangón óptico bastante expresivo y sintético, podremos afirmar que de un vidrio esmerilado desordenadamente (viejo teatro), a través de los vidrios esmerilados con medios mecánicos (primeras tentativas de los nuevos teatros « *a caustica múltiple* »), se ha llegado hoy a verdaderos y propios lentes (moderno teatro isopotencial a superficie lisa).

Las consecuencias prácticas de estos resultados son de excepcional importancia: ante todo quien construye un teatro (o un cine) empleando en esta construcción una suma más bien fuerte tiene hoy la posibilidad de estar seguro matemáticamente que su sala será efectivamente una máquina para ver y oir perfectamente y que, por lo tanto, su dinero será bien empleado. Secundariamente la posibilidad de dominar verdaderamente el fenómeno acústico en el espacio da la posibilidad de emplear una cantidad mínima de materiales antifónicos (no es más necesaria la corrección acústica de partes erradas, correcciones que a menudo hacen inutilizables las salas como buenos teatros). El material antifónico que eventualmente fuese necesario según los cálculos se podrá emplear en lugares preordenados en proyecto y, *con este sistema isopotencial es por consiguiente posible construir salas cuya acústica sea variable en pocos segundos.*

En efecto, es muy conocido el hecho que un buen teatro no puede

ser un buen cine, tal como es muy conocido el hecho que un buen teatro de prosa no puede tener la misma acústica de un buen auditorio y viceversa. El sistema de construcción isopotencial hace finalmente posible transformar, a voluntad de la Dirección y en pocos minutos, una sala que funciona como *óptimo cine* en una sala que funciona como *óptimo auditorio, teatro de prosa* o variedad, etc. y viceversa (1). Son evidentes las ventajas económicas que una sala autotransformable acústicamente puede dar a la administración, tanto más si se tiene en cuenta que el costo de una sala autotransformable no es superior al costo de una sala normal.

He podido constatar aquí en Buenos Aires que la acústica de demasiados locales es muy defectuosa y obliga, en la audición, a una continua tensión nerviosa: presenciando films hablados en mi idioma a menudo me veía obligado a leer los títulos sobreimpresos en castellano para poder comprender.

En una grande, moderna y populosa metrópoli como ésta, cuando la mayoría de las películas cinematográficas extranjeras serán sonorizadas en idioma nacional (tal como un poco a la vez ha sucedido en toda Europa) muchas salas deberán ser corregidas en la forma más racional, según los resultados más modernos de la ACÚSTICA ARQUITECTÓNICA.

Las salas para el espectáculo público (como todas las máquinas) envejecen del lado técnico muy rápidamente y estas palabras mías serán bien empleadas si contribuyen a impedir dicho envejecimiento y, mejor dicho, a rejuvenecer el rico patrimonio de cines y teatros de la gran República Argentina.

(1) Estos métodos isopotenciales permiten también la construcción de auditorios al aire libre con sonoridad igual a aquella de salas cerradas.